



Fabrication et étude physique de dispositifs électroniques à nanotubes de carbone

Lionel Fourdrinier

► To cite this version:

Lionel Fourdrinier. Fabrication et étude physique de dispositifs électroniques à nanotubes de carbone. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2009. Français. NNT : . tel-00423017

HAL Id: tel-00423017

<https://theses.hal.science/tel-00423017>

Submitted on 9 Oct 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

N° attribué par la bibliothèque

|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|

T H E S E

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'Institut Polytechnique de Grenoble

Spécialité : « *Micro et Nano Electronique* »

préparée au Laboratoire des Composants pour la Récupération d'Energie

dans le cadre de l'**Ecole Doctorale** « *Electronique, Electrotechnique, Automatique & Traitement du Signal* »

présentée et soutenue publiquement

par

Lionel FOURDRINIER

le 17 septembre 2009

FABRICATION ET ETUDE PHYSIQUE DE DISPOSITIFS ELECTRONIQUES A NANOTUBES DE CARBONE

DIRECTEUR DE THESE : Robert BAPTIST

ENCADRANTS : Emmanuelle ROUVIERE / Laurent MONTES

JURY

M.	Etienne GHEERAERT	, Président
M.	Philippe PONCHARAL	, Rapporteur
M.	William MILNE	, Rapporteur
M.	Robert BAPTIST	, Directeur de thèse
Mme	Annick LOISEAU	, Examinatrice
M.	Laurent MONTES	, Examineur
Mme	Emmanuelle ROUVIERE	, Invitée
M.	Pierre LEGAGNEUX	, Invité

Remerciements

Tout d’abord, je tiens à remercier le Commissariat à l’Energie Atomique d’avoir financé ma bourse de doctorat. Mes remerciements vont ensuite à Frédéric Gaillard pour m’avoir accueilli au sein du feu Laboratoire des Composants Hybrides du CEA Grenoble pendant ces trois années et m’avoir accordé sa confiance.

J’adresse mes sincères remerciements à M. Etienne Gheeraert, qui a accepté de présider le jury de soutenance de thèse et ainsi qu’à MM. Bill Milne et Philippe Poncharal, qui m’ont fait l’honneur d’être les rapporteurs de ce manuscrit. Je remercie également Mme Annick Loiseau et M. Pierre Legagneux d’avoir examiné ce travail et participé au jury de thèse.

J’aimerais remercier tout particulièrement Robert Baptist pour avoir pris la direction de ma thèse et avoir suivi mes travaux de près. Malgré un emploi du temps très chargé, il a toujours répondu présent dans les moments critiques avec une efficacité incroyable. Ses larges connaissances aussi bien scientifiques que sociales m’ont dépanné plus d’une fois. Je suis également reconnaissant à Emmanuelle Rouvière d’avoir encadré ces travaux et mis tout en œuvre pour que tout se déroule au mieux, et ce même après sa promotion en tant que chef du tout récent Laboratoire des Composants pour la Récupération d’Energie. La réactivité dont elle fait preuve m’a permis de mener à bien bon nombre de travaux dans les délais. L’esprit affuté et la bonne humeur de Laurent Montès m’ont également été d’un grand secours pour les aspects scientifiques délicats de ma thèse.

J’adresse mes plus vifs remerciements à Séverine Poncet, Adeline Fournier, Michel Levis et Pascal Faucherand. Séverine et Adeline m’ont apporté une aide précieuse et méticuleuse pour toutes ces “petites-manips-pénibles-qui-prennent-du-temps” et notamment en trempouillant tous ces échantillons dans le terrible HF. Merci Michel pour tous les dépôts de tous métaux sur toutes sortes d’échantillons et merci Pascal pour mener à la baguette les thésards du labo quand ils sortent du droit chemin (et accessoirement pour tous les dépannages machines). Je remercie également Xavier Mescot (IMEP-LAHC) pour les formations sur les équipements, et surtout pour le développement du logiciel de test automatique personnalisé(!).

Je remercie évidemment l’équipe “Nanocomposants” qui sait tenir le cap malgré les aléas de la science et des « mouvements de personnes » : Hélène Le Poche pour le travail absolument énorme fourni sur les nanofibres de carbone afin que je puisse toujours avoir la croissance qui va bien, Jean Dijon pour son expertise, son esprit critique et les longues discussions sur le potentiel des

nanotubes. Merci à Thomas Goislard et Pierre David Szkutnik pour leur grande disponibilité. Je souhaite également bonne route aux forces fraîchement arrivées dans l'équipe.

Ce travail n'aurait pu être aussi riche sans l'apport de nombreuses personnes : je remercie Marc Delaunay (INAC) qui a toujours fait le maximum pour me fournir en transistors à nanotubes, et les nombreux échanges scientifiques qu'on a pu avoir. Je pense avoir beaucoup gagné au troc qu'on a fait durant la thèse (un échantillon contre une pastille auto-collante). Un énorme merci à l'équipe "champ proche" du LETI : Nicolas Chevalier et Denis Mariolle pour leur dynamisme, leur réactivité et leur grand savoir faire (merci encore D. pour les publis qui m'ont échappé), et François Bertin pour être remonté jusqu'à Maxwell pour m'expliquer la fameuse résistance de constriction. La liste n'est évidemment pas exhaustive et beaucoup d'autres personnes issues de divers horizons ont également eu un lien avec ces travaux de thèse et ont permis d'explorer énormément de pistes, même si certaines ont été abandonnées : pour cela je les en remercie.

Je remercie toutes les personnes qui ont rendu plus qu'agréable les travaux au CEA, avec une mention spéciale au LCRE et une mention très spéciale à Céline, Flore, Gaëlle, Nico, Amy, La Figue, Hakim, Etienne, Joël et Simon.

Merci infiniment à toute ma famille pour son amour et son soutien permanent, et une énorme dédicace à mes amis de toujours être là pour m'aider à décompresser.

Merci à ma chérie d'être tout simplement là.

Je finirai ces remerciements en citant la célèbre mise en garde du Borg du capitaine de l'Enterprise-D Jean-Luc Picard, dans l'épisode de la série *Star Trek : The Next Generation* (1990), qui résume en 3 mots ce manuscrit de thèse :

« *Resistance is futile* »

Grenoble, septembre 2009.

Table des matières

Liste des abréviations	7
Introduction	9
1 Généralités	13
1.1 Nomenclature	13
1.2 Structures géométriques et propriétés électroniques	15
1.2.1 Le graphène	15
1.2.2 Le nanotube	16
1.2.3 La nanofibre	19
1.3 Transport et propriétés électroniques	19
1.3.1 Transport macroscopique	20
1.3.1.1 Généralités	20
1.3.1.2 Exemple de la nanofibre	21
1.3.1.3 Résistance de constriction	21
1.3.2 Le nanotube de carbone mono-paroi métallique	22
1.3.2.1 Résistance quantique	23
1.3.2.2 Dispositif réel	24
1.3.3 Le nanotube semi-conducteur	27
1.3.3.1 Généralités	27
1.3.3.2 Application au nanotube	30
1.3.4 Cas du nanotube multi-parois	30
1.3.4.1 Cas théorique	31
1.3.4.2 Preuves expérimentales	31
1.4 Applications potentielles et verrous technologiques	34
1.4.1 Quelques exemples d'applications	34
1.4.1.1 Le transistor	34
1.4.1.2 Les interconnexions	38
1.4.1.3 Applications pour l'énergie	42
1.4.2 Les verrous identifiés	43
1.4.2.1 Température de croissance	43
1.4.2.2 Contrôle de la chiralité et du diamètre	43
1.4.2.3 Transparence des contacts	44
1.5 Conclusion	45

2	Croissance et dispositifs	47
2.1	Introduction sur la croissance par CVD catalytique	48
2.1.1	Mécanismes de croissance	48
2.1.2	Le couple catalyseur/substrat	49
2.2	Les réacteurs de croissance	52
2.2.1	Réacteur industriel PECVD Plassys	52
2.2.2	Réacteur ECR-PECVD	53
2.3	Dispositifs à nanofibres	54
2.3.1	Croissance	54
2.3.1.1	Croissance de nanofibres à partir du couple TiN/Ni	54
2.3.1.2	Croissance sur différents métaux d'électrodes	57
2.3.2	Préparation des dispositifs	57
2.3.2.1	Dépôt de SiO ₂	58
2.3.2.2	Gravure chimique	59
2.3.2.3	Contact en face arrière	61
2.4	Dispositifs à nanotubes	61
2.4.1	Structures transistor	62
2.4.1.1	Croissance	62
2.4.1.2	Description des structures	63
2.4.2	Structures HGTS	67
2.4.2.1	Croissance	67
2.4.2.2	Description des structures HGTS	69
2.5	Conclusion	71
3	Caractérisation des dispositifs à nanofibres	73
3.1	Caractérisation électrique individuelle par AFM	74
3.1.1	Principe de l'AFM	74
3.1.1.1	Généralités	74
3.1.1.2	Force d'appui	75
3.1.2	La mesure SSRM	76
3.1.2.1	Généralités	76
3.1.2.2	Étalonnage	77
3.2	Analyse des résultats	79
3.2.1	Interprétation d'une acquisition SSRM	79
3.2.2	Analyse qualitative et quantitative	80
3.3	Évaluation des différentes contributions dans la mesure électrique	82
3.3.1	Résistance intrinsèque	82
3.3.2	Contact supérieur	83
3.3.3	Contact inférieur	86
3.3.3.1	Étude physique de l'électrode	87
3.3.3.2	Modélisation	92
3.3.4	Somme des contributions et discussion	96
3.4	Validation du modèle / amélioration du contact	97

3.4.1	Recuit	98
3.4.2	Désoxydation	98
3.5	Exemple d'intégration : le via à nanofibre	99
3.6	Conclusion	102
4	Caractérisation des dispositifs à nanotubes	103
4.1	Introduction	103
4.1.1	Protocoles expérimentaux	103
4.1.2	Obtention et reproductibilité d'une mesure	104
4.2	Caractérisation des structures transistor	106
4.2.1	Mesures électriques	106
4.2.1.1	Observations générales	106
4.2.1.2	Etude cryogénique	112
4.2.1.3	Discussion et remarques	113
4.2.2	Modélisation	114
4.2.3	Caractérisation physique par XPS	117
4.2.4	Bilan sur les structures transistor	117
4.2.5	Application transistor	117
4.2.5.1	Largeur de bande interdite	120
4.2.5.2	Travail de sortie	120
4.3	Caractérisation des structures HGTS	121
4.3.1	Mesures électriques	121
4.3.1.1	Statistiques de connexions électriques	121
4.3.1.2	Géométries privilégiées	122
4.3.1.3	Gammes de courant et allure des courbes	123
4.3.2	Modélisation	124
4.3.3	Caractérisation physique des interfaces	127
4.3.3.1	Analyse MET	127
4.3.3.2	Considérations physiques	128
4.3.3.3	Système catalytique poly-Si/Fe	129
4.4	Discussion des résultats obtenus sur les deux types de structures	130
4.5	Conclusions	130
5	Discussion	133
5.1	Synthèse et comparaison des résultats	133
5.1.1	Synthèse des observations sur l'auto-contact	133
5.1.2	Comparaison avec quelques résultats de la littérature	135
5.1.2.1	Nanofibres	135
5.1.2.2	Nanotubes	137
5.2	Vers une optimisation du contact	141
5.2.1	Ingénierie du système catalytique	141
5.2.2	Ingénierie du dispositif	142
5.2.3	Commentaires sur les traitements post-croissances	143
5.3	Conclusions	143

Conclusion	145
Annexes	151
A Effet de champ sur transistor	151
A.1 Structure généralement utilisée dans la littérature	151
A.2 Structure A1	152
A.3 Structure A2	152
A.4 Structure A3	152
B Expression de la loi de Simmons	155
Bibliographie	166
Résumé - Abstract	168

Liste des abréviations

CMOS	Complementary Metal Oxide Semiconductor
CNF	Carbon NanoFiber
CS-AFM	Current Sensing Atomic Force Microscopy
CVD	Chemical Vapor Deposition
ECR	Electron Cyclotron Resonance
FIB	Focused Induced Beam
FVMC	Force Voltage Measure Current
FWCNT	Few Wall Carbon NanoTube
HiPCO	High Pressure CO Conversion
IBS	Ion Beam Sputtering
ITO	Indium Tin Oxide
ITRS	International Technology Roadmap for Semiconductors
LPCVD	Low Pressure Chemical Vapor Deposition
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
MET	Microscopie Électronique à Transmission
MIGS	Metal Induced Gap States
MOSFET	Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor
MWCNT	Multi Wall Carbon NanoTube
PECVD	Plasma Enhances Chemical Vapor Deposition
RTA	Rapid Thermal Annealing
SSRM	Scanning Spreading Resistance Microscopy
SWCNT	Single Wall Carbon NanoTube
TOF-SIMS	Time Of Flight SIMS
TUNA	Tunneling Atomic Force Microscopy
XPEEM	X-ray Photo Emission Electron Microscopy
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy

Introduction

« EST-ce que le règne du Silicium touche à sa fin ? » est la question qui est posée dans le 323ème numéro du journal *Science*¹. Le silicium et son oxyde, grâce à leur parfaite combinaison, constituent les matériaux de base du transistor et permettent depuis plusieurs décades de repousser toujours plus loin les limites de la miniaturisation, donc de poursuivre la célèbre loi de Moore. Cette loi, telle qu'énoncée, prévoit que le nombre de transistors sur une puce double tous les 2 ans. Des feuilles de route ont été établies par l'ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors)² pour différents domaines de la microélectronique afin de fixer les objectifs à atteindre en termes de dimensionnement et de performances (permettant ainsi de respecter la loi de Moore) et de proposer également des solutions aux problèmes rencontrés pour atteindre ces objectifs. Jusqu'à présent ces objectifs ont toujours été atteints grâce à l'emploi de nouveaux matériaux et la conception de nouvelles architectures, tout en restant dans une technologie silicium. Néanmoins, d'ici une dizaine d'années il est attendu que cette technologie silicium ne puisse plus faire face à ces exigences, et des technologies alternatives seront à envisager, à base de germanium, de matériaux III-V, ou encore de nanotubes de carbone.

Le nanotube de carbone a été découvert en 1952 par Radushkevich et Lukyanovich [1, 2] et rendu populaire auprès de la communauté scientifique par Iijima en 1991 [3]. Cette structure tubulaire, de diamètre nanométrique et de longueur micrométrique (voire millimétrique), possède d'extraordinaires propriétés mécaniques, thermiques et électriques. Le module d'Young d'un nanotube est estimé être de l'ordre du téra-pascal, bien supérieur à celui de l'acier. Son emploi dans des matériaux composites permet une augmentation significative de la résistance des matériaux, c'est pourquoi on le trouve présent dans certains équipements sportifs (raquettes, vélos). Parmi ses propriétés électriques, on peut citer le transport qui peut être balistique sur plusieurs centaines de nanomètres, une capacité à véhiculer des densités de courant de l'ordre de 10^9 A/cm² et la propriété très particulière d'être métallique ou semi-conducteur selon son arrangement atomique. Ces propriétés rendent probable son intégration dans la technologie silicium pour lever certains verrous (approche « More Moore ») ou encore en font un possible successeur du silicium pour une nouvelle technologie d'intégration (dans une approche « Beyond CMOS ») comme évoquée précédemment, et enfin un formidable candidat pour l'adjonction de nouvelles fonctions telles les capteurs, l'énergie ou la radio-fréquence (approche « More than Moore »). Enfin, on peut encore citer comme propriétés une excellente émission de champ grâce à son rapport d'aspect très élevé, une grande inertie chimique permettant une utilisation en

¹Titre original : « Is Silicon's reign nearing its end ? », 20 février 2008

²<http://www.itrs.net>

tant que réservoir nanométrique d'espèces chimiques, et celle d'être le matériau le plus noir existant, absorbant 99,9% de la lumière reçue (propriété intéressante pour des applications militaires ou énergétiques telles le solaire ou encore les absorbants saturables pour la transmission optique).

Le nanotube de carbone peut être synthétisé de plusieurs façons, par des méthodes à hautes températures et d'autres à plus basses températures. Les méthodes à haute température font appel à des pressions élevées, où on évapore du carbone (du graphite, le plus souvent) dans une atmosphère de gaz rares, en général de l'hélium ou de l'argon. La méthode consistant à établir un arc électrique entre deux électrodes de graphite est appelé *décharge à l'arc électrique*. Une électrode, l'anode, se consume pour former un plasma dont la température peut atteindre 6000°C. Ce plasma se condense sur l'autre électrode, la cathode, en un dépôt caoutchouteux et filamenteux évoquant une toile d'araignée très dense et contenant les nanotubes. C'est un procédé relativement peu coûteux. Une deuxième méthode consiste à ablater une cible de graphite avec un rayonnement laser de forte énergie en pulsé ou en continu, c'est la méthode d'*ablation laser*. Le graphite est vaporisé ou expulsé en petits fragments de quelques atomes, pour se recombinaison sous forme de nanotubes multi-parois. L'obtention de nanotubes mono-paroi demande l'utilisation d'une cible de graphite contenant un catalyseur métallique. Les températures en jeu sont de l'ordre de 1200 °C. L'utilisation de ces deux méthodes de croissance présente un inconvénient majeur : l'obtention, en plus des nanotubes, de sous-produits tels des suies ou du carbone amorphe. L'utilisation de nanotubes issus de ces procédés nécessite une étape de purification post-croissance.

La méthode de préparation à plus basse température est le *dépôt par voie chimique en phase vapeur*, ou CVD (pour Chemical Vapor Deposition). Cette méthode de dépôt présente un certain nombre d'avantages : les températures en jeu sont inférieures à 1000 °C et par conséquent compatibles avec des procédés industriels ; très peu voire aucun sous-produit n'est présent en fin de dépôt, les nanotubes sont obtenus sur un substrat et présentent un haut degré de cristallinité. La méthode de dépôt CVD présente de nombreuses variantes (assisté par filament chaud ou par plasma radio-fréquence, à couplage inductif, ...) permettant d'abaisser la température et de rendre le dépôt compatible avec les procédés de la microélectronique, très exigeants en terme de contraintes thermiques. C'est la voie CVD qui est utilisée dans cette thèse pour la fabrication et la caractérisation de nos dispositifs à nanotubes de carbone.

La méthode CVD ne permet pas d'obtenir seulement des nanotubes de carbone, mais également des nanofibres de carbone. Ce sont des objets présentant un aspect identique au nanotube de carbone avec des diamètres équivalents à de gros nanotubes multi-parois, et une structure cristallographique différente. En plus de leurs potentiels applicatifs en microélectronique et en biologie, un de leurs intérêts est de se situer à la frontière entre le monde macroscopique et le monde nanoscopique : le transport électronique de ces objets est régi par la physique classique, alors qu'ils sont de dimensions nanométriques.

Mais si les nanotubes et nanofibres de carbone constituent de formidables objets pour le microélectronique du futur et sont plus ou moins compatibles avec les procédés de la microélectronique ; ils ne font toujours pas l'objet d'une intégration industrielle dans ce domaine après 18 années de recherches actives sur le sujet. Malgré de nombreuses avancées, un certain nombre de

verrous subsistent et retardent leur intégration, et notamment le problème du contact électrique entre le nanotube et les électrodes : les raisons de ce problème ne sont pas bien connues, mais surtout elles semblent très liées à la façon dont les dispositifs à nanotubes sont fabriqués (conditions de travail propres aux différents groupes de travail publiant leurs résultats dans la littérature). L'objectif de ces travaux est l'étude du contact électrique entre un nanotube et une électrode, lorsque celui-ci est réalisé par "auto-contact", c'est-à-dire durant la croissance, le but étant de comprendre et d'identifier ce qui détermine la qualité d'un contact, pour pouvoir proposer par la suite des solutions permettant de lever ce verrou. L'auto-contact des objets lorsqu'il est réalisé durant la croissance CVD, permettrait d'éviter toute reprise de contact ultérieure si sa qualité était suffisante. A cette fin la stratégie suivante est adoptée : étudier dans un premier temps un objet à la physique bien définie, la nanofibre de carbone, afin d'identifier ce qui conditionne la qualité du contact électrique, pour ensuite étudier le nanotube de carbone et voir si les mêmes causes sont imputables aux mêmes effets.

Dans le premier chapitre sont exposés la physique et les concepts utiles à l'étude électrique de nanofibres et nanotubes de carbone. Des exemples décrivant les propriétés électriques (y compris les contacts) publiés dans la littérature sont donnés, et permettent d'illustrer les verrous que nous avons identifiés pour une intégration industrielle CVD des nanotubes de carbone.

Le deuxième chapitre porte sur l'élaboration par voie CVD de nos dispositifs à nanofibres et nanotubes. Les structures à nanofibres sont réalisées à partir de croissances peu denses et verticales de nanofibres, dans l'optique d'étudier ces objets de façon individuelle. Deux types de structures à nanotubes sont également réalisées. La première structure est de type transistor horizontal contenant un faible nombre de nanotubes mono-paroi, avec pour objectif d'étudier le contact sur nanotube semi-conducteur et métallique. La deuxième structure est également une structure horizontale pour laquelle on souhaite contacter un plus grand nombre de nanotubes entre 2 électrodes, permettant également une étude plus statistique (grâce à un nombre de dispositifs beaucoup plus élevé et testables électriquement de façon automatique). Une introduction sur la croissance CVD et la notion de couple catalyseur/substrat est faite afin de justifier les choix de matériaux pour nos dispositifs. Les résultats de croissances et la conception des dispositifs sont commentés.

Dans le troisième chapitre sont reportés les résultats de caractérisation électrique et physique sur les structures à nanofibres de carbone. Une interprétation sur l'état des interfaces est proposée pour expliquer les résultats obtenus, et des essais d'optimisation des interfaces sont exposés pour conforter l'interprétation faite. Un exemple de réalisation (faite dans le cadre du projet ANR Nanoréseaux) d'interconnexions à nanofibres est également reporté.

Le quatrième chapitre traite de la caractérisation des dispositifs à nanotubes. De la même manière que pour les dispositifs à nanofibres, les résultats électriques sont exposés puis discutés sur la base des résultats de caractérisation physique et des interprétations faites sur les nanofibres de carbone. L'effet de champ est démontré et discuté sur les structures de type transistor.

Le cinquième chapitre tente de positionner nos résultats par rapport à la littérature, toujours dans l'optique de l'auto-contact. Un certain nombre de résultats obtenus dans la littérature sont discutées sur la base de notre compréhension du contact électrique, et notre discussion sera élargie à l'établissement d'un contact en général sur nanotubes. Nous donnons pour finir quelques

pistes qui nous semblent intéressantes à creuser pour l'obtention de contacts électriques avec une transparence élevée.

Chapitre 1

Généralités

Sommaire

1.1	Nomenclature	13
1.2	Structures géométriques et propriétés électroniques	15
1.2.1	Le graphène	15
1.2.2	Le nanotube	16
1.2.3	La nanofibre	19
1.3	Transport et propriétés électroniques	19
1.3.1	Transport macroscopique	20
1.3.2	Le nanotube de carbone mono-paroi métallique	22
1.3.3	Le nanotube semi-conducteur	27
1.3.4	Cas du nanotube multi-parois	30
1.4	Applications potentielles et verrous technologiques	34
1.4.1	Quelques exemples d'applications	34
1.4.2	Les verrous identifiés	43
1.5	Conclusion	45

Ce chapitre a pour but d'expliquer un certain nombre de notions utiles à la compréhension du transport électronique dans les systèmes à basse dimensionnalité. Nous établissons dans un premier temps la différence entre nanofibre et nanotube de carbone, puis les structures et propriétés des nano-objets sont exposées. Nous faisons ensuite une étude du transport pour des systèmes constitués de ces nano-objets, afin d'observer les phénomènes en jeu. Enfin l'intérêt des nanotubes est illustré à travers des exemples d'applications grâce auxquels nous pourrions notamment identifier les problèmes actuels auxquels peuvent être confrontés les chercheurs et industriels désireux d'utiliser les nanotubes pour les futures technologies.

1.1 Nomenclature

Alors qu'une grande disparité de « nano-objets » de carbone peut être produite, il n'existe pas de nomenclature officielle permettant de les classer en fonction de leurs caractéristiques structurales. Le terme générique de « nanofilaments » est très généralement utilisé pour désigner un objet de forme cylindrique aux dimensions nanométriques mais la frontière entre nanotube et nanofibre n'est pas la même pour tous les auteurs.

Par exemple la distinction est parfois faite de la façon suivante [4] : le nanotube est un nanofilament avec un corps creux, et la nanofibre un nanofilament avec un corps plein, sans considération de cristallinité. La distinction basée sur ces critères est correcte et suffisante si l'on considère les propriétés mécaniques du matériau : en effet on peut s'attendre à avoir des modules de Young différents, et par conséquent des comportements différents à des sollicitations en traction ou compression. Néanmoins cette distinction n'est plus correcte si l'on considère les propriétés électroniques du matériau. Comme le fait remarquer Merkulov [5], un nanotube est avant tout un mono-cristal unidimensionnel dont les propriétés électroniques découlent directement de cette particularité, permettant entre autre l'utilisation de l'approche dite de repliement de la zone de Brillouin afin d'obtenir les relations de dispersion des électrons et des phonons. Contrairement aux nanotubes les nanofibres ne sont pas des mono-cristaux donc leurs propriétés électroniques doivent être définies par des lois différentes. La définition donnée dans [4] semble donc inadéquate, car la qualité structurale doit être considérée. La distinction sera donc faite, dans ce manuscrit, de la façon suivante (inspirée de [6]) :

Les nanofibres de carbone sont des nanostructures cylindriques constituées de plusieurs plans de graphène courbés, ou nano-cônes empilés. Les nanofibres de carbone avec des plans de graphène enroulés en cylindres parfaits sont appelés nanotubes de carbone.

Nous allons introduire également des termes supplémentaires pour distinguer les nanotubes entre eux et les nanofibres entre elles. En plus de la distinction classiquement faite entre nanotubes mono-paroi (SWCNT pour Single Walled Carbon NanoTube) et nanotubes multi-parois (MWCNT pour Multi walled Carbon NanoTube, nanotube composé de plusieurs feuillets cylindriques concentriques), nous définirons le terme de « nanotube à peu de parois » (FWCNT pour Few Walled Carbon NanoTube). En ce qui concerne les nanofibres, nous ferons la distinction entre structure de type « arêtes de poisson » (ou herringbone), composée d'un empilement dense de cônes de graphène inclinés, et structure de type « bambou », composée d'un empilement de coupes graphitiques (fig. 1.1).

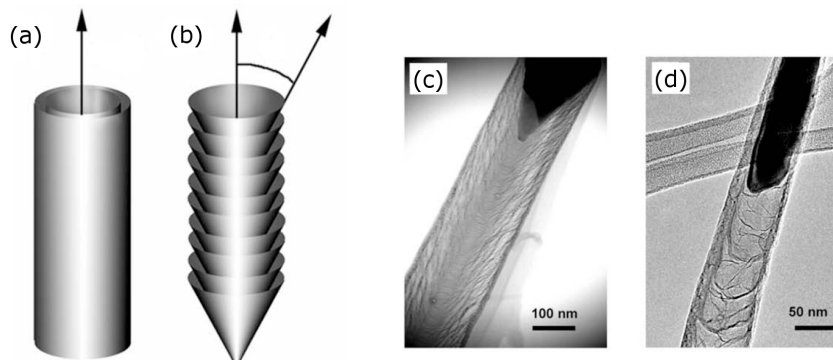


FIG. 1.1 – Schémas de nanostructures de carbone : (a) nanotube constitués de feuillets graphitiques concentriques et (b) nanofibre composée d'un empilement de cônes graphitiques. Les deux structures primaires de la nanofibre sont (c) type arêtes de poisson et (d) type bambou. Adapté de [7].

1.2 Structures géométriques et propriétés électroniques

1.2.1 Le graphène

Pour comprendre les propriétés électriques du nanotube de carbone, il convient de décrire au préalable les structures cristallographique et électronique du graphène. Le graphène est une mono-couche de cycles hexagonaux d'atomes de carbone hybridés sp^2 . La distance entre atomes de carbone a_{C-C} vaut $1,42\text{\AA}$.

Si l'on définit le réseau direct du graphène par les vecteurs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 dans le repère (x, y) (fig. 1.2), on obtient :

$$\vec{a}_1 = \left(\sqrt{\frac{3}{2}}a, \frac{a}{2}\right) \text{ et } \vec{a}_2 = \left(\sqrt{\frac{3}{2}}a, -\frac{a}{2}\right) \quad (1.1)$$

Avec $a = \sqrt{3}a_{C-C}$. D'après la relation $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ liant le réseau direct au réseau réciproque, on obtient dans le repère (k_x, k_y) du réseau réciproque les vecteurs \vec{b}_1 et \vec{b}_2 tels que :

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a}\right) \text{ et } \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a}\right) \quad (1.2)$$

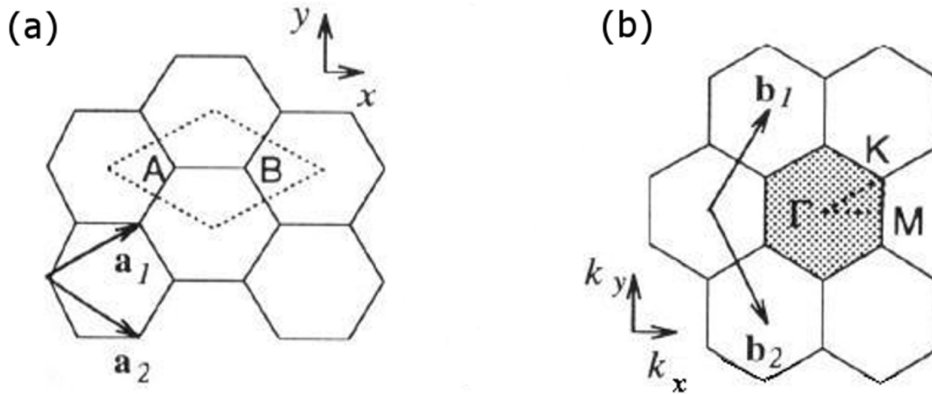


FIG. 1.2 – (a) Réseau direct du graphène. (b) Réseau réciproque. [8]

La représentation du diagramme de bandes dans l'espace des vecteurs d'onde k montre que selon certaines directions, les bandes de valence et de conduction se rejoignent, la valeur du gap est donc nulle (fig. 1.3). Cela signifie que la surface de Fermi du graphène est réduite à 6 points K distincts dans la première zone de Brillouin. Le graphène est donc un semi-métal.

Ces résultats sont obtenus par calcul, basé sur le modèle des liaisons fortes. Ce modèle s'appuie sur l'interaction des orbitales $2s$, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$ (x étant considéré comme l'axe du tube). Le caractère sp^2 des atomes du graphène résulte de l'interaction des orbitales $2s$, $2p_x$, $2p_y$ dans le plan du graphène (liaisons σ). Les orbitales $2p_z$, sans interaction avec les autres orbitales, vont assurer essentiellement le transport par réalisation de liaisons π , via l'intégrale de recouvrement γ_0 .

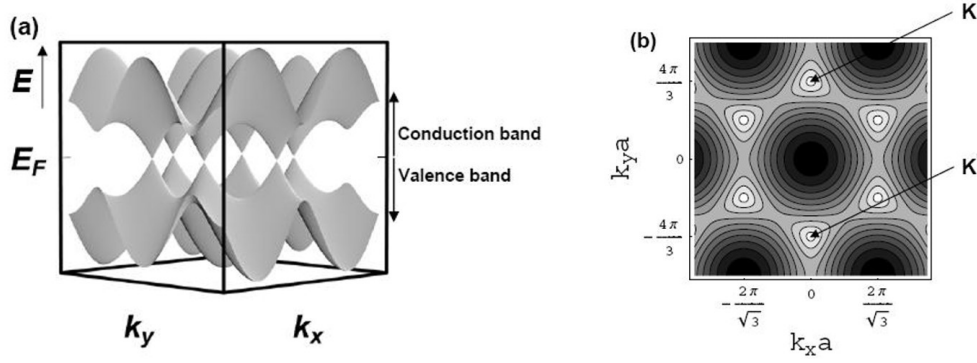


FIG. 1.3 – Structure de bande d'un feuillet de graphène en fonction du vecteur d'onde k . (a) Les bandes de valence et de conduction se rejoignent en certains points nommés K , où le gap est nul. (b) Tracé des contours correspondant à la bande de valence de (a). Les zones sombres sont les électrons de plus basse énergie. L'hexagone dessiné par les points K définit la première zone de Brillouin du graphène. [9]

1.2.2 Le nanotube

Les propriétés électriques des nanotubes de carbone sont dérivées de celles du graphène. Un nanotube de carbone mono-paroi étant défini comme un feuillet de graphène enroulé sur lui-même, on définit trois types de géométrie selon l'angle d'enroulement, ou angle de chiralité : les nanotubes dits « armchair », « zig-zag » et chiraux (fig. 1.4a). Les géométries armchair et zig-zag sont achirales. La figure 1.4b représente une feuille de graphène sur laquelle on définit les points O, A, B et B' qui servent à définir l'enroulement du nanotube. Le point B' est équivalent cristallographiquement au point B, car il va venir se superposer au point B lors de l'enroulement (de même pour les points A et O). La structure peut donc être définie à partir de deux vecteurs : le vecteur chiralité perpendiculaire à l'axe du tube, et le vecteur translation parallèle à l'axe du tube.

Le vecteur chiralité est défini par $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$, avec m et n entiers et par convention $0 \leq |m| \leq n$. Lorsque les indices n et m sont égaux, la configuration est armchair et l'angle de chiralité θ vaut 30° . Si $m = 0$ alors la configuration est zig-zag et l'angle de chiralité vaut 0° . Pour un tube chiral quelconque, l'angle de chiralité est compris, de par la convention posée sur les indices, entre 0 et 30° .

La norme du vecteur est égale à la circonférence du nanotube. On peut donc définir les relations suivantes :

$$d_t = \frac{C_h}{\pi} = \frac{a_{C-C} \sqrt{3(n^2 + m^2 + nm)}}{\pi} \quad \text{avec } d_t \text{ le diamètre du tube} \quad (1.3)$$

Le vecteur translation, déduit de \vec{C}_h est défini par $\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2$ tel que $\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$, avec t_1 et t_2 entiers sans diviseur commun et valant :

$$t_1 = \frac{2m + n}{d_R} \quad \text{et} \quad t_2 = -\frac{2n + m}{d_R} \quad (1.4)$$

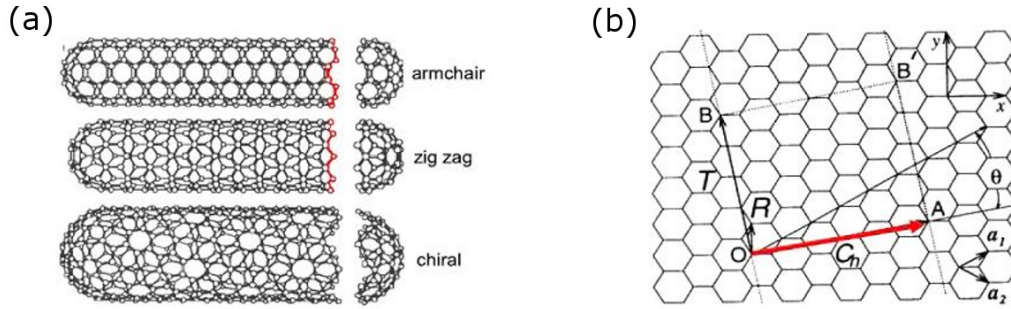


FIG. 1.4 – (a) Géométries du nanotube de carbone et (b) représentation des vecteurs caractéristiques du nanotube.

Avec d_R plus grand diviseur commun de $2m + n$ et $2n + m$. Le diamètre d_t du nanotube étant très faible (quelques nanomètres), il se crée un confinement quantique, ce qui provoque une restriction de l'espace des vecteurs d'onde k autorisés pour cette structure. La structure cylindrique impose à la fonction d'onde électronique du nanotube d'être périodique le long de la circonférence.

$$k_{\perp} = p \times \frac{2\pi}{|\vec{C}_h|} \quad (1.5)$$

Il en résulte une quantification du vecteur d'onde selon la direction du vecteur \vec{C}_h . Il a été montré que la condition pour qu'un tube soit métallique est [10] :

$$n - m = 3k \quad \text{avec } k \text{ entier} \quad (1.6)$$

Dans l'espace des k , la représentation de l'espace réciproque d'un nanotube dans la première zone de Brillouin d'un nanotube est un réseau de segments. Si l'on superpose cette représentation à celle du graphène, le nanotube sera métallique dans le cas où un point K ou K' se trouve sur l'un des segments. La figure 1.5 illustre les cas des nanotubes armchair et zig-zag, avec pour ce dernier les cas métallique et semiconducteur.

Le diagramme de bande d'un nanotube semiconducteur (10,0) est donné sur la figure 1.6a. Les nanotubes semi-conducteurs présentent une largeur de bande interdite inversement proportionnelle au diamètre du tube. Celle-ci vaut :

$$E_g = \frac{2 \cdot \gamma_0 \cdot a_{C-C}}{d_t} = \frac{0,83}{d_t} \quad (1.7)$$

Avec γ_0 l'intégrale de recouvrement entre deux atomes voisins et $a_{C-C} = 0,142$ nm la distance entre atomes de carbone premiers voisins (cf. paragraphe 1.2.1). Ainsi, pour un nanotube (10,0) cette largeur vaut 1,06 eV. De la même façon, le diamètre du tube détermine également l'énergie de transition entre les sous-bandes d'ordre supérieur. Cette dépendance est donnée par le diagramme de Kataura [11] (figure 1.6b).

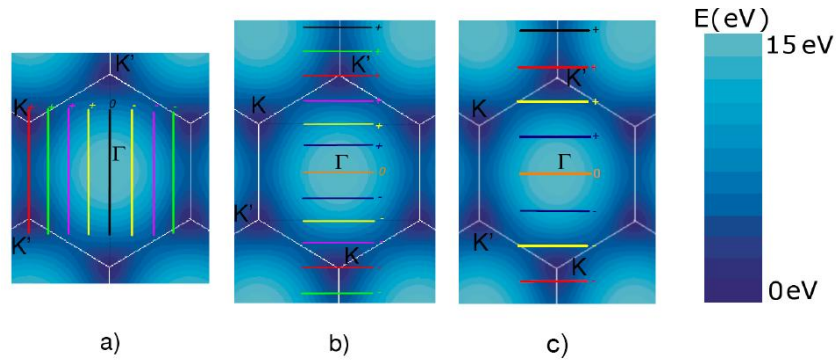


FIG. 1.5 – Représentation de la structure du graphite dans la première zone de Brillouin. Les traits représentent les vecteurs d'onde quantifiés des nanotubes. (a) Nanotube armchair. (b) Nanotube zig-zag métallique. (c) Nanotube zig-zag semiconducteur. [8]

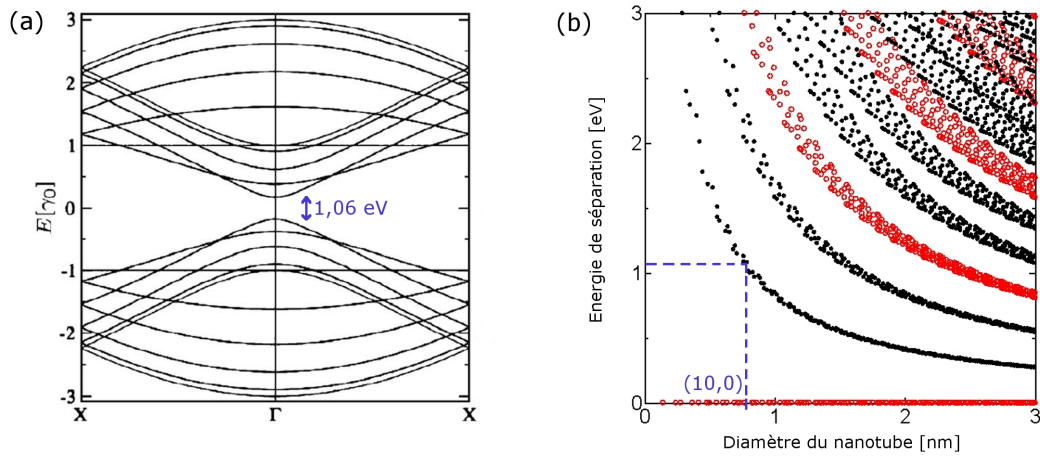


FIG. 1.6 – (a) Diagramme de bande d'un nanotube semiconducteur (10,0), de diamètre 0,78 nm. La largeur de bande interdite et l'énergie de transitions entre sous-bandes peut être déterminé par (b) le diagramme de Kataura (d'après [11]). Les énergies de transitions entre sous-bandes sont calculées sur le modèle des liaisons fortes, avec $\gamma_0 = 2,9 \text{ eV}$. Les points noirs correspondent aux nanotubes semiconducteurs et les rouges aux nanotubes métalliques.

1.2.3 La nanofibre

Le cas de la nanofibre est différent de celui du nanotube, dans le sens où son comportement est décrit de façon correcte par la physique du transport macroscopique. Comme pour le nanotube, ses propriétés sont directement issues de sa structure géométrique.

Dans la grande majorité des cas, l'empilement des feuillets graphitiques est lié à la géométrie du catalyseur : les plans s'alignent et s'empilent parallèlement aux flancs de la goutte de catalyseur. Dans ce cas, on parle de structures en « arêtes de poisson ». De même qu'un nanotube est défini par sa chiralité et ses indices (n,m) , on peut définir un « degré d'alignement » des plans par rapport à l'axe de la nanofibre (ou normale à la surface de l'échantillon) en introduisant l'angle α . On introduit également l'angle complémentaire θ ($\theta + \alpha = 90^\circ$), qui comme nous le verrons dans le paragraphe 1.3.1.2, est utile pour évaluer la résistivité intrinsèque de la nanofibre (fig 1.7). Plus α est faible (θ grand), plus on se rapproche d'un nanotube multi-parois.

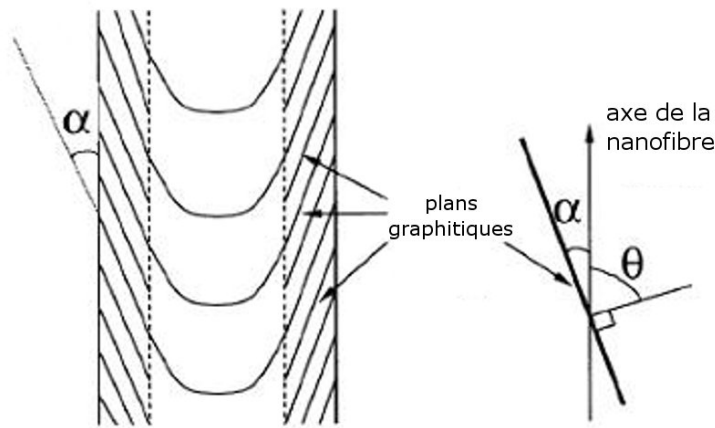


FIG. 1.7 – Schéma d'une nanofibre avec une structure de type « arêtes de poisson » et définition des angles α et θ .

L'ajustement des conditions opératoires de croissance [12] permet également de jouer sur la forme du catalyseur et par conséquent sur le degré d'alignement des plans graphitiques. Deux cas « extrêmes » de nanofibres sont rapportés dans la littérature : dans un cas les plans de graphène sont empilés perpendiculairement à l'axe de la nanofibre et dans l'autre cas les plans sont alignés quasi-parallèlement à l'axe de la nanofibre comme le montre la figure 1.8.

1.3 Transport et propriétés électroniques

Nous allons voir dans cette section comment le transport s'effectue lorsque nos nano-objets sont contactés par une ou deux extrémités à des électrodes (réservoirs d'électrons) de dimensions macroscopiques.

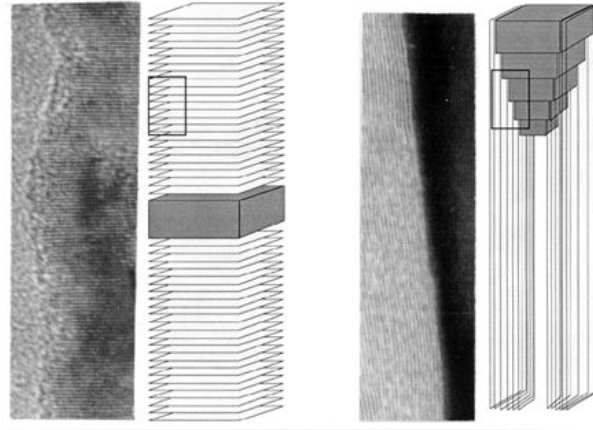


FIG. 1.8 – Images MET en haute résolution et représentation graphique des nanofibres de carbone avec leurs plans graphitiques perpendiculaires (gauche) et quasi-parallèles (droite) à l’axe de la nanofibre.

1.3.1 Transport macroscopique

1.3.1.1 Généralités

Le transport dans un métal macroscopique est décrit par une approche classique du mouvement électronique. Quelques grandeurs caractéristiques suffisent à la description [13] :

- le libre parcours moyen l_f , qui représente la distance moyenne parcourue entre deux chocs élastiques par un électron,
- le temps de relaxation τ_m qui caractérise le temps moyen entre deux collisions. Il est relié au libre parcours moyen par :

$$\tau_m = \frac{l_f}{\nu_f} \quad (1.8)$$

Avec ν_f la vitesse des électrons au niveau de Fermi. On peut donc exprimer les notions de conductivité σ et de conductance G :

$$G = \sigma \frac{S}{L} \quad \text{avec} \quad \sigma = ne\mu = \frac{ne^2\tau_m}{m} \quad (1.9)$$

Ce qui donne sous la forme “résistive” :

$$R = \frac{\rho \cdot L}{S} \quad \text{avec} \quad \rho = \frac{1}{\sigma} \quad (1.10)$$

Où μ, m, e, n, S, L sont respectivement la mobilité, la masse effective, la charge, la densité de porteurs, la surface et la longueur du conducteur. Classiquement, le libre parcours moyen l_f des électrons dans un métal est de l’ordre du nanomètre, plus ou moins variable selon la cristallinité et la pureté du matériau. Les dimensions en jeu dans la physique macroscopique étant très grandes devant le libre parcours moyen, le transport électronique est diffusif.

1.3.1.2 Exemple de la nanofibre

La nanofibre de carbone est un cas extrême de matériau aux dimensions nanométriques où la physique du transport peut être décrite de façon macroscopique. Des mesures électriques de type 4 pointes ont été réalisées sur des nanofibres de plusieurs microns μm de longueur [14] pour des diamètres de l'ordre de la centaine de nanomètres, mettant en évidence le comportement métallique de ce type d'objet. La résistivité peut se calculer sur le modèle de transport de charge dans les plans graphitiques, en faisant intervenir les résistivités « parallèle » ρ_a et « perpendiculaire » ρ_c aux plans graphitiques [15] :

$$\rho(\theta) = \rho_a \cdot \sin^2\theta + \rho_c \cdot \cos^2\theta \quad (1.11)$$

La résistance de la fibre se calcule simplement ensuite grâce à l'équation 1.10, donnant une très bonne corrélation avec les résultats expérimentaux. D'autres études [16–18] ont ensuite validé l'utilisation de ces modèles macroscopiques.

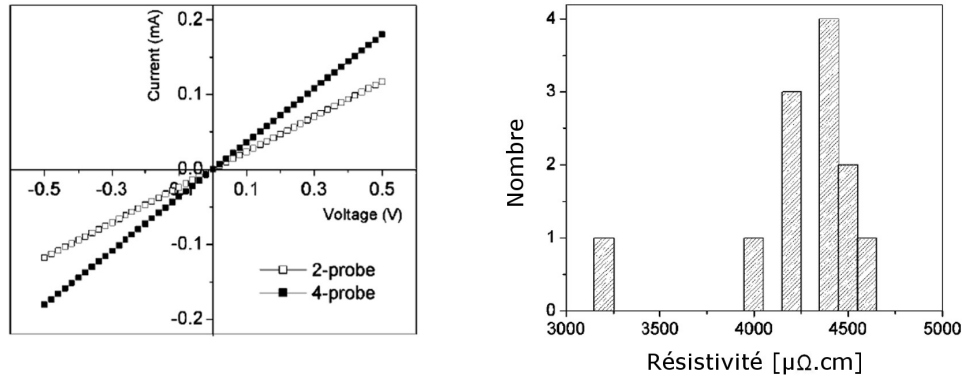


FIG. 1.9 – Courbes I-V d'une nanofibre en mesure 2 pointes et 4 pointes (gauche) et distribution de résistivité mesurées sur 12 nanofibres (droite). La moyenne calculée par le modèle est d'environ $4700 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, en bon accord avec l'expérience.

1.3.1.3 Résistance de constriction

Tout en restant dans le cadre du transport classique (les dimensions en jeu sont supérieures aux libres parcours moyens électroniques), il est important de noter que la résistance d'un système de deux matériaux en contact par une surface d'aire A n'égale pas simplement la somme des résistances des deux matériaux. A cette somme il faut rajouter un terme lié à la constriction des lignes de courant pour permettre le passage à travers la surface de contact, cette résistance est appelée résistance de contact ou de constriction (fig. 1.10).

Il existe un nombre important d'études portant sur la modélisation de résistance de constriction. Le cas d'école de 2 matériaux semi-infinis de même résistivité en contact par un disque infiniment fin est usuellement traité par la théorie de Holm [19], elle-même basée sur les travaux de Maxwell. Celui-ci a notamment traité [20] le cas du système composé d'un cylindre posé sur

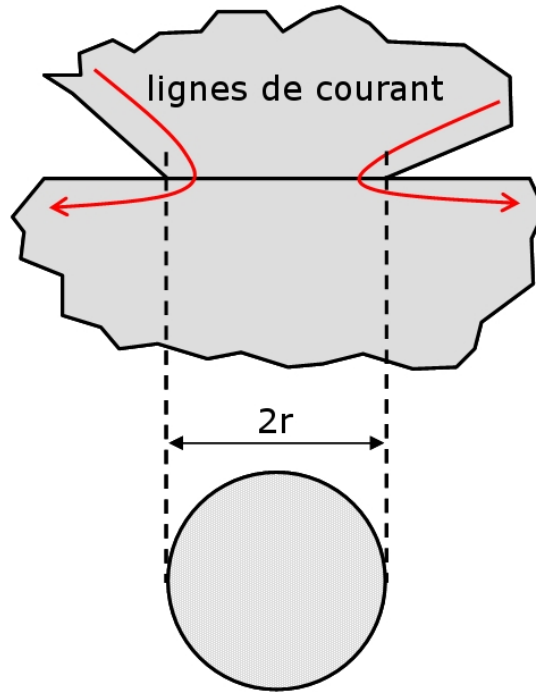


FIG. 1.10 – Illustration de la constriction des lignes de courant pour le passage à travers une surface de contact de diamètre $2r$.

un plan infini, tous les deux constitués d'un même matériau de résistivité ρ . Il a déterminé que la résistance de contact d'un cylindre de rayon r en contact avec un plan semi-infini de résistivité ρ est bornée entre deux valeurs définies comme suit :

$$\frac{\rho}{4r} < R_C < \frac{8\rho}{3\pi^2 r} \quad (1.12)$$

Ces valeurs limites correspondent à deux cas bien distincts : la limite inférieure correspond à une interface cylindre-plan où chaque point de contact est au même potentiel alors que la limite supérieure est celle où chaque point de contact a la même densité de courant. Si l'on calcule le ratio des valeurs supérieure et inférieure, on trouve une valeur de 1,08 ce qui signifie que l'incertitude sur la valeur de résistance est de 8%. Insistons sur le fait que la résistance R_C n'est qu'une résistance d'interface et ne prend pas en compte la résistance intrinsèque au cylindre ; que par conséquent elle est indépendante de la longueur du cylindre et seulement liée aux résistivités des matériaux en jeu et à l'aire de contact.

1.3.2 Le nanotube de carbone mono-paroi métallique

Afin de comprendre ce qui se passe à l'échelle du nanotube de carbone, nous considérons dans un premier temps le système simple d'un nanotube de carbone métallique intégré entre deux électrodes métalliques. Nous abordons ensuite dans le paragraphe 1.3.3 le cas du nanotube

semi-conducteur pour lequel il faut prendre en compte l'apparition de barrières supplémentaires.

1.3.2.1 Résistance quantique

Pour des dimensions d'un matériau du même ordre de grandeur que le libre parcours moyen (typiquement quelques λ_m), il n'est plus possible de décrire le transport en moyennant les interactions sur la longueur du matériau, il faut tenir compte de chaque interaction en jeu pour la description du phénomène. Enfin, lorsque la longueur du conducteur est inférieure au libre parcours moyen, les électrons ne subissent aucune interaction lors du passage à travers le nanotube, aucune chute de potentiel n'intervient entre les extrémités du conducteur : le transport est balistique. Le transport dans les nanotubes de carbone peut être balistique car la longueur d'un nanotube peut être inférieure au libre parcours moyen des électrons, qui est bien plus grand que celui rencontré dans les matériaux classiques, de par l'arrangement atomique si particulier. Expérimentalement, il a été montré que le libre parcours moyen au sein des nanotubes pouvait atteindre plusieurs μm [21, 22]. Les dimensions du nanotube de carbone font que la description de son comportement électronique doit être faite dans le cadre de la physique mésoscopique [23]. Nous considérons dans ce paragraphe qu'aucun électron n'est réfléchi aux interfaces lors du passage du nanotube à l'électrode, en d'autres termes, tout électron entrant " ressort " du tube. Cette hypothèse sera discutée plus loin. Nous considérerons également dans un premier temps les nanotubes métalliques, les nanotubes de type semiconducteur seront traités dans une autre partie.

Si l'on contacte un nanotube à deux électrodes métalliques, de dimensions micrométriques, qui jouent le rôle de réservoirs d'électrons, une résistance sera systématiquement présente, même si le transport est balistique au sein du nanotube. Ceci tient au fait que le transport dépend du nombre de modes de conduction disponibles dans le conducteur : la tridimensionnalité du métal permet un nombre de modes de conduction très élevé (de l'ordre de 10^6 pour un métal de $1 \mu\text{m}^3$) alors que le caractère unidimensionnel du nanotube limite sévèrement l'espace des vecteurs d'onde k autorisés (figure 1.3b), et par conséquent le nombre de modes de conduction disponibles. Il en résulte un désaccord à l'interface, ce qui se traduit par une redistribution des états engendrant une résistance, qui peut être décrite dans le cadre du formalisme de Landauer-Büttiker [23, 24]. La conductance G d'un système unidimensionnel s'exprime de la façon suivante :

$$G = M \cdot \frac{2e^2}{h} \quad (1.13)$$

Avec M le nombre de modes de conduction (le facteur 2 présent dans l'expression correspond à la dégénérescence de spin). Pour un nombre de modes de conduction de 1, G vaut G_0 :

$$G_0 = \frac{2e^2}{h} = (12,9 k\Omega)^{-1} \quad (1.14)$$

G_0 est appelé quantum de conductance. La conductance maximale que peut atteindre un dispositif dépend donc directement du nombre de modes de conduction disponibles. Le nombre de modes de conduction pour un nanotube se déduit de sa structure de bandes. Il est égal au nombre de bandes à l'énergie considérée multiplié par la dégénérescence et multiplié par le nombre de vallées rencontrées. La figure 1.11 présente la conductance d'un nanotube métallique.

Ainsi, au niveau de Fermi 2 modes de conduction sont disponibles, G vaut donc :

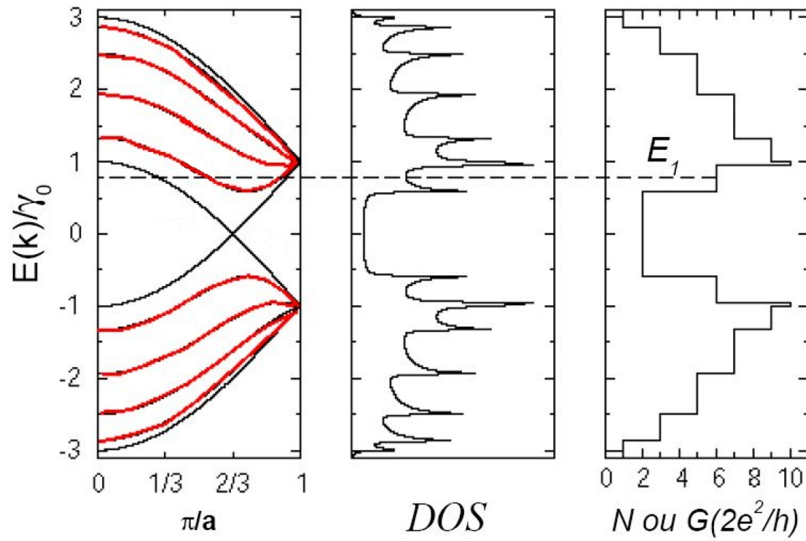


FIG. 1.11 – Lien entre le nombre de bandes de conduction et la structure de bandes. A l'énergie E_1 , 6 canaux de conduction sont disponibles pour le transport. D'après [8].

$$G_{SWNT} = 2 \cdot G_0 = \frac{4e^2}{h} = (6,5k\Omega)^{-1} \quad (1.15)$$

Cela signifie que pour le plus parfait des dispositifs, c'est-à-dire un nanotube mono-paroi métallique relié à des électrodes métalliques, au sein duquel le transport est balistique, avec des contacts transparents, il est physiquement impossible de mesurer une conductance supérieure à $2 \cdot G_0$, soit de mesurer une résistance inférieure à $6,5 k\Omega$. On peut noter une certaine analogie avec la résistance de constriction évoquée dans 1.3.1.3, dans le sens où ces résistances n'existent que parce que les matériaux sont introduits dans des systèmes macroscopiques.

Si l'on applique des tensions très élevées (quelques volts), alors le nombre de bandes de conduction disponibles peut augmenter. Ce phénomène est plus marqué pour des diamètres de tubes relativement gros (au-delà de 10 nm), car l'énergie d'accès aux sous-bandes d'ordre supérieur va diminuer (le diagramme de bande va "s'aplatir"). Les sous-bandes d'ordre supérieur deviendront accessibles par effet tunnel de type Zener [25] (fig. 1.12). Cependant, on se confronte à des interactions avec les phonons optiques et aux phénomènes de réflexion de Bragg, limitant le caractère balistique du transport dans le nanotube (comme nous le verrons plus loin).

1.3.2.2 Dispositif réel

1.3.2.2.1 Transparence des contacts Tout en considérant l'hypothèse du transport balistique, la résistance quantique R_Q de $6,5 k\Omega$ représente la résistance du dispositif en l'absence de réflexions aux interfaces nanotube-électrode. En pratique des réflexions aux interfaces apparaissent à cause d'un couplage inefficace entre les fonctions d'onde du métal d'électrode et celles des électrons du nanotube. Un terme de transmission t_i associé à chaque sous-bande est introduit, et la conductance totale du système est définie par :

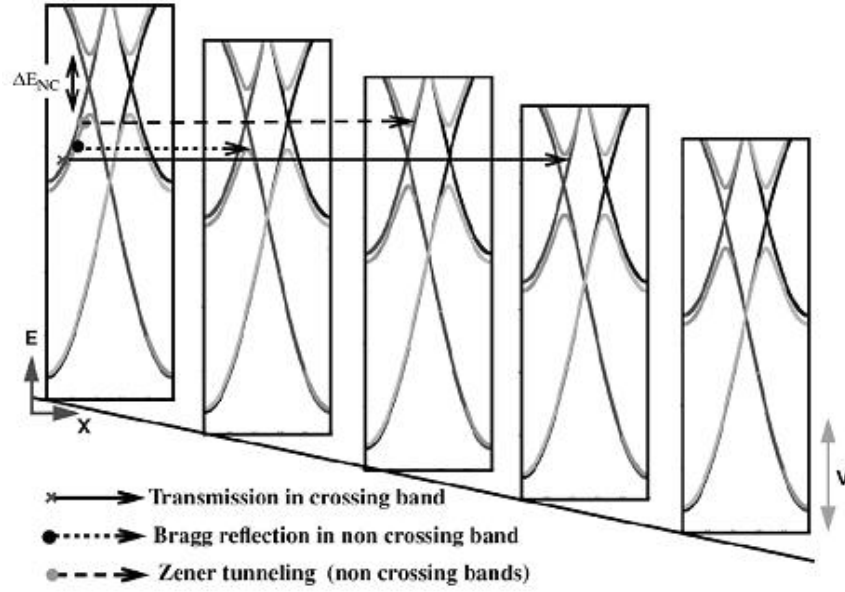


FIG. 1.12 – Illustration des phénomènes de transmission (entre sous-bandes croisées), de réflexion de Bragg et d'effet tunnel de type Zener (entre sous-bandes non croisées), lorsqu'un potentiel V est appliqué entre les deux extrémités d'un nanotube [25].

$$G = G_0 \cdot \sum_{i=1}^M t_i \quad (1.16)$$

Autour du niveau de Fermi, M vaut 2 et il peut être approximé que les termes de transmission t_i associés à chaque sous-bande soient égaux ; un terme de transmission T sur l'ensemble des sous-bandes est alors défini tel que :

$$G = 2 \cdot G_0 \cdot T \quad (1.17)$$

L'hypothèse du transport balistique est prise ici et le terme T qualifie donc la « qualité » du contact. Dans ce cas là, T est également appelé « transparence » du contact. Sachant que $R = 1/G$, on peut définir la résistance R par :

$$R = R_Q + R_C \quad \text{avec} \quad R_C = R_Q \cdot \frac{1 - T}{T} \quad (1.18)$$

Le terme de résistance de contact R_C est introduit. Cela s'explique par le fait qu'expérimentalement, les réflexions aux interfaces sont dues au mauvais couplage de la fonction d'onde aux interfaces : le choix du matériau d'électrode et la présence éventuelle de contaminants aux interfaces sont autant de paramètres à considérer, influant sur la transparence du contact. Si les contacts sont transparents ($T = 1$), alors R_C est nulle et la résistance totale vaut la résistance quantique R_Q . Plus la transparence est mauvaise (T proche de 0), plus la résistance de contact est élevée.

1.3.2.2.2 Transport diffusif Le transport diffusif trouve son origine dans l'interaction des électrons avec les défauts de structure du nanotube lui-même et les impuretés (diffusion élas-

tique), ou dans la collision des électrons entre eux, mais aussi dans la diffusion par les phonons acoustiques [26] et optiques (diffusion inélastique) comme illustré sur la figure 1.13. S'ajoute à cela la diffusion des électrons entre les sous-bandes électroniques (elle-même due à la chute de potentiel et aux collisions) .

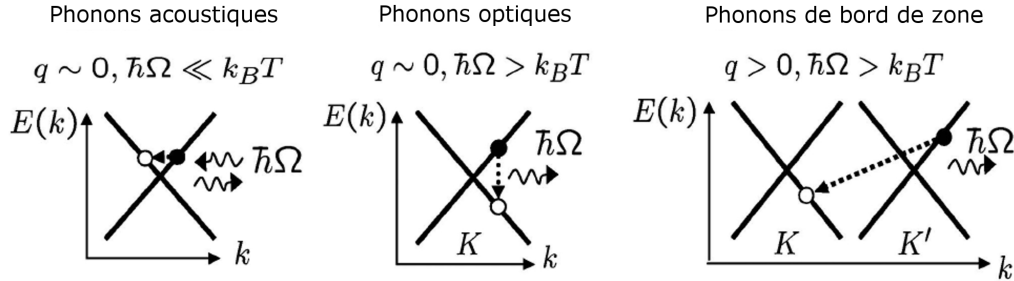


FIG. 1.13 – Représentation schématique des principales contributions des phonons à la diffusion (modes acoustique, optique et bord de zone) [27].

Diffusion élastique La diffusion élastique conserve l'énergie de l'électron. Elle concerne les interactions avec les défauts de structure du nanotube, et les impuretés. Théoriquement, il est montré que les effets de désordre sont significativement réduits pour les nanotubes métalliques [24,28,29], ce qui se traduit expérimentalement par des libres parcours moyens plus grands pour les nanotubes métalliques [22] que pour les nanotubes semi-conducteurs. La diffusion des électrons par les impuretés conserve l'énergie de l'électron mais change la direction de son moment, ce qui se traduit par un phénomène de rétro-diffusion et conduit à une résistance résiduelle dont la valeur est supérieure à celle d'un nanotube parfait [30].

Diffusion inélastique Selon les énergies acquises par les électrons à partir du champ électrique généré par l'application d'une tension entre les électrodes, les phénomènes de diffusion suivants apparaissent :

– **Diffusion par les phonons acoustiques**

Pour des énergies électroniques inférieures à l'énergie d'agitation thermique ($kT = 25$ meV), la diffusion est essentiellement assurée par les phonons acoustiques qui possèdent un libre parcours moyen de $1 \mu m$ à $1,6 \mu m$ (l_{ac}) [31]. La résistance "acoustique" est reliée au libre parcours moyen l_{ac} par :

$$R_{ac} = \frac{h}{4e^2} \cdot \frac{L}{l_{ac}} \quad \text{avec } L \text{ la longueur du nanotube} \quad (1.19)$$

De telles valeurs de libre parcours moyens donnent une résistivité de l'ordre de 4 à $7 \text{ k}\Omega/\mu m$.

– **Diffusion par les phonons optiques**

Lorsque l'énergie des électrons acquièrent une énergie de l'ordre de $\hbar\Omega = 0,16 \text{ eV}$ (énergie atteinte pour une tension V_{cr}), la diffusion par les phonons optiques (avec un libre parcours moyen $l_{op} \approx 100$ à 200 nm) et les phonons en bord de zone (libre parcours moyen $l_{bz} \approx$

5 à 30 nm) [32, 33] devient majoritaire. La longueur de diffusion des phonons dépend, au-delà de ce seuil, de la longueur du tube mais aussi de la tension appliquée. Ces paramètres sont reliés par [31] :

$$R = \frac{h}{4e^2} \cdot \frac{L}{l_{diff}} = \frac{h}{4e^2} \cdot \frac{L}{L \cdot \frac{V_{cr}}{V} + l_{op,bz}} \quad (1.20)$$

La diffusion par les phonons optiques fixe la limite de courant qu'un nanotube métallique peut véhiculer autour de 25 μA , avec un début de saturation à 10 μA [34]. Travailler à des tensions faibles permet de rendre cette contribution négligeable devant celle des phonons acoustiques (contribution dont on ne peut pas s'affranchir).

– Diffusion entre les sous-bandes électroniques

Comme expliqué auparavant, si une tension suffisante est imposée à la structure, il est possible de rendre accessibles les sous-bandes électroniques d'ordre supérieur, qui contribueront à la conduction dans le nanotube (effet tunnel de type Zener). Si d'autres sous-bandes électroniques sont accessibles, alors plus de 2 modes de conduction interviennent, ce qui aura pour effet de diminuer la résistance quantique [25]. En contrepartie le transport devient diffusif car la diffusion par les phonons optiques apparaît. Il y a donc une compétition entre ces 2 effets qui se traduisent dans la littérature soit par l'augmentation [33, 35] ou soit par la diminution [33] de la résistance, avec l'augmentation de la tension appliquée. Les deux cas de figures peuvent se présenter.

D'une manière générale, un libre parcours moyen regroupant toutes ces contributions peut être défini sous le terme l_{int} . La résistance de diffusion R_{int} s'écrit alors :

$$R_{int} = \frac{h}{4e^2} \cdot \frac{L}{l_{int}} \quad \text{pour } L > l_{int} \quad (1.21)$$

Il faut retenir que la valeur de l_{int} est déterminée par les mécanismes de diffusion et dépend de la longueur du nanotube et de la tension que l'on applique au dispositif. La résistance du nanotube sera donc évidemment dépendante de ces deux paramètres [31].

1.3.2.2.3 Total Si l'on considère toutes les contributions et la qualité du contact, la résistance mesurée totale R_{tot} vaut donc :

$$R_{tot} = R_Q + R_C + R_{int} = \frac{h}{4e^2} \cdot \left(1 + \frac{1-T}{T} + \frac{L}{l_{int}}\right) \quad (1.22)$$

1.3.3 Le nanotube semi-conducteur

La situation est différente lorsqu'un nanotube semi-conducteur est introduit dans un dispositif car on se trouve en présence d'un contact métal/semi-conducteur.

1.3.3.1 Généralités

1.3.3.1.1 Cas idéal Les caractéristiques du métal et du semi-conducteur déterminent la nature du contact se formant entre les matériaux. Ainsi, le contact peut être ohmique ou Schottky,

et dépend entre première approximation de la différence des travaux de sortie des matériaux. Le travail de sortie $e\phi$ est l'énergie minimale qu'il faut fournir pour extraire un électron du niveau de Fermi pour l'amener dans le vide. Dans le cas d'un métal, le niveau de Fermi se situe dans la bande de conduction et sa position est déterminée, le travail de sortie du métal est donc une constante intrinsèque au métal. Dans le cas des semi-conducteurs non dégénérés, le niveau de Fermi se trouve dans la bande interdite et dépend du dopage. On définit l'affinité électronique $e\chi$ comme étant l'énergie à apporter à un électron de la bande de conduction pour qu'il atteigne le continuum du vide, et eV_n l'écart en énergie entre le niveau de Fermi et la bande de conduction. L'affinité électronique est donc une constante intrinsèque, alors que l'écart en énergie eV_n ne l'est pas. Le travail de sortie du semi-conducteur est alors $e\Phi_s = e(\chi + V_n)$.

A la mise en contact des deux matériaux, il s'effectue un alignement des niveaux de Fermi et une redistribution des électrons de part et d'autre s'opère. Une différence de potentiel apparaît à l'interface et vaut $e\varphi_C = e(\Phi_s - \Phi_m)$. Cette différence de potentiel s'établit essentiellement dans le semi-conducteur et y induit une courbure des bandes d'énergie. L'exemple d'un semi-conducteur de type N mis progressivement en contact avec un métal $e\Phi_m$ ($e\Phi_m > e\Phi_s$) est présenté (fig. 1.14).

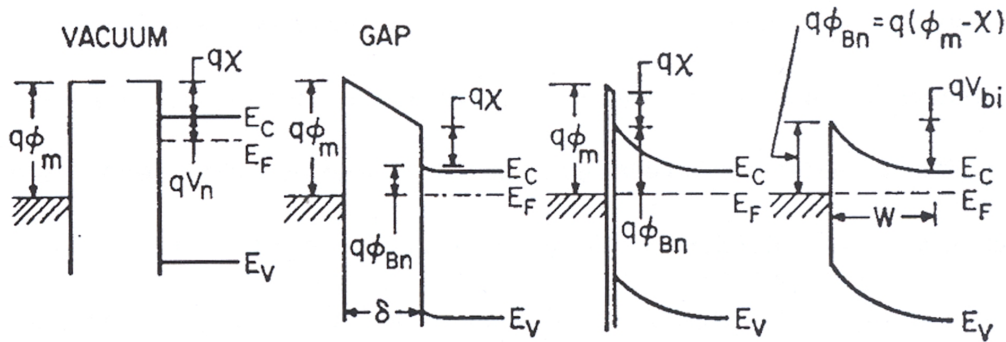


FIG. 1.14 – Formation de barrières Schottky à l'interface métal-semi-conducteur [36]. Les diagrammes de bandes d'énergie sont représentés pour différentes distances (de gauche à droite) séparant le métal (à gauche) du semi-conducteur de type N (à droite). Lors du rapprochement des matériaux les bandes d'énergie se courbent de manière à aligner les niveaux de Fermi. Il apparaît une barrière de potentiel de largeur W au niveau de l'interface dont la hauteur $e\Phi_{Bn}$ dépend de la différence entre le travail de sortie $e\Phi_m$ du métal et de l'affinité électronique $e\chi$ du semi-conducteur.

La figure 1.15 illustre la nature du contact obtenu selon les matériaux utilisés et leurs travaux de sortie associés, en prenant un semi-conducteur de type N . Trois cas peuvent se présenter :

- Cas (a) : le métal possède un travail de sortie Φ_m supérieur à celui du semi-conducteur Φ_s (identique à la figure 1.14). L'échange d'électrons se fait du semi-conducteur vers le métal. Une courbure de bande "vers le haut" s'effectue. Il se crée à l'interface une zone de déplétion dans le semi-conducteur et une zone d'accumulation dans le métal. Le passage des électrons se fait par émission thermoïonique par-dessus la barrière. Le contact est de type Schottky, et le courant vaut [36] :

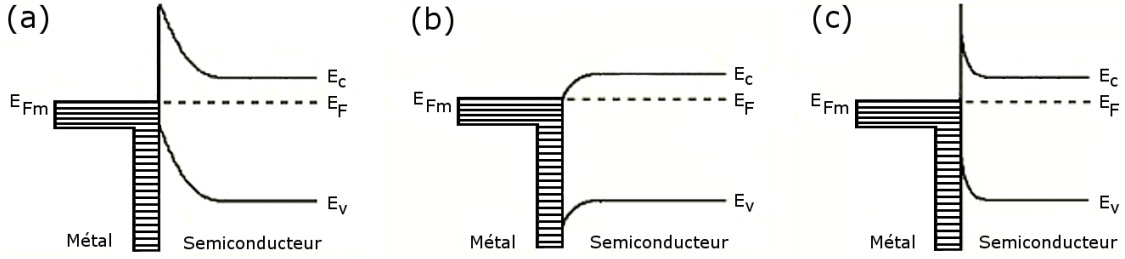


FIG. 1.15 – Illustration des cas pour lesquels $e\Phi_M > e\Phi_S$ (a) et $e\Phi_M < e\Phi_S$ (b). Le cas (c) représente le cas $e\Phi_M > e\Phi_S$ pour laquelle la barrière de potentiel est assez étroite pour permettre le passage du courant par effet tunnel.

$$I \propto T^2 \exp\left(-\frac{e\Phi_{Bn}}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{eV}{k_b T}\right) \quad (1.23)$$

- Cas (b) : le métal possède un travail de sortie Φ_m inférieur à celui du semi-conducteur Φ_s ($\Phi_m < \Phi_s$), les électrons passent du métal au semi-conducteur. Une courbure des bandes “vers le bas” se crée. Dans le semi-conducteur, cela se traduit par une zone d’accumulation. Les électrons passent librement du semi-conducteur au métal et vice-versa lorsque la structure est polarisée. Le contact est dit ohmique.
- Cas (c) : Le métal possède un travail de sortie Φ_m supérieur à celui du semi-conducteur Φ_s mais la barrière de potentiel à l’interface est assez étroite pour permettre le passage des électrons par effet tunnel. Le contact est dit ohmique par effet tunnel. Expérimentalement, cette condition peut être obtenue en appliquant un effet de champ sur la structure, qui “dope” électrostatiquement le semi-conducteur.

Les propriétés des contacts pour un semi-conducteur de type P s’obtiennent par opposition à celles d’un semi-conducteur de type N , les conditions pour l’obtention de contact ohmique « pur » sont :

$$\begin{cases} \Phi_M \leq \Phi_S & \text{pour un semi-conducteur de type } N \\ \Phi_M \geq \Phi_S & \text{pour un semi-conducteur de type } P \end{cases} \quad (1.24)$$

1.3.3.1.2 Cas réel Ces relations sont valables dans le cas de contacts idéaux sans états de surface. En réalité, la présence du continuum d’états électroniques du métal au voisinage du semi-conducteur induit des états électroniques accessibles dans la bande interdite du semiconducteur appelés « Metal Induced Gap States » (MIGS) [37]. Ces états sont localisés à l’interface et leur extension dans le semiconducteur décroît exponentiellement. Si la densité de ces états est suffisante, un “épinglage” du niveau de Fermi se produit et auquel cas, la courbure des bandes ne dépendra pas de la différence des travaux de sortie lors de la mise en contact mais de la densité de ces états (fig. 1.16).

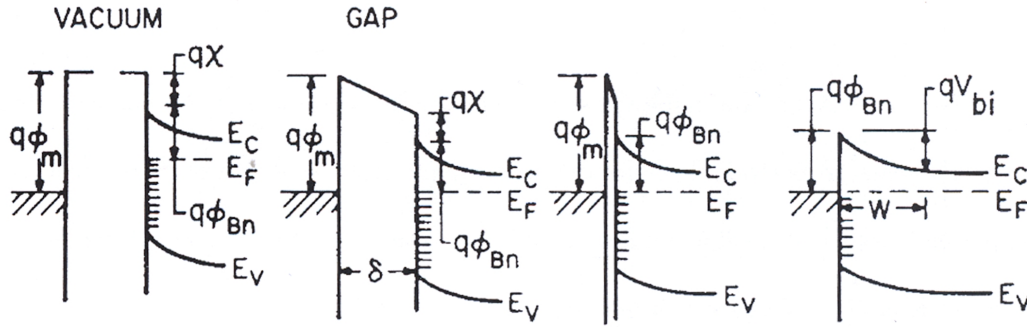


FIG. 1.16 – Formation de barrières Schottky à l'interface métal-semiconducteur en présence d'états de surface (MIGS) [36].

1.3.3.2 Application au nanotube

Contrairement aux matériaux massifs semi-conducteurs, les nanotubes sont beaucoup moins sensibles aux MIGS. La densité des états est bien plus faible pour le nanotube, ce qui fait que bien qu'ils décroissent individuellement de façon exponentielle au sein du nanotube, la décroissance globale de ces états n'est plus exponentielle. Ces états n'ont plus d'influence pour une profondeur dans le tube supérieure à 2 nm [38]. La jonction se comporte comme s'il n'existait pas de niveaux de surface, le niveau de Fermi ne se retrouve pas épinglé, et seuls les travaux de sortie des métaux d'électrodes utilisés et des nanotubes de carbone déterminent les positions des bandes. Les conditions d'obtention d'un contact ohmique exprimées dans les équations 1.24 sont valables, et la hauteur de barrière est définie par :

$$e\Phi_{Bn} = e(\Phi_m - \chi) \quad \text{pour les électrons} \quad (1.25)$$

Dans le cas de la barrière Schottky, la jonction métal-nanotube se comporte également différemment d'une jonction macroscopique. La hauteur de la barrière à franchir peut être déterminée expérimentalement en établissant le diagramme d'Arrhénius du courant lorsque le nanotube est à l'état complètement passant à partir de l'équation 1.24 (dans une configuration transistor, cela signifie qu'une tension de grille est appliquée afin de rendre le nanotube passant). Martel et al. [39] ont montré que la hauteur effective déduite du diagramme d'Arrhénius ne correspond pas à la valeur théorique attendue, égale à la différence des travaux de sortie du métal et du nanotube. Les auteurs en déduisent que la conduction se fait par transport tunnel assisté thermiquement, comme illustré sur la figure 1.17.

Ces spécificités de la jonction nanotube-métal, que nous venons d'évoquer, ont largement été étudiées dans le cadre de la réalisation de transistors. Nous reviendrons sur ce sujet du contact métal - nanotube semiconducteur dans le paragraphe 1.4.1.1 dédié aux transistors.

1.3.4 Cas du nanotube multi-parois

Le cas du nanotube multi-parois est beaucoup plus complexe car il fait intervenir plusieurs feuillets de diamètres différents, de chiralités différentes, et assez proches les uns des autres pour

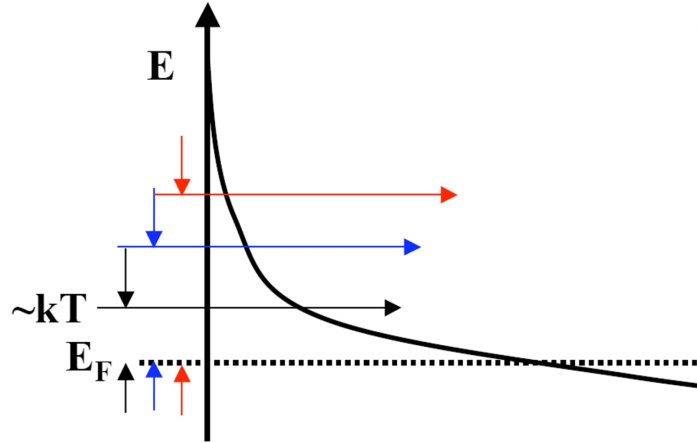


FIG. 1.17 – Illustration du transport tunnel assisté thermiquement [39].

qu'ils puissent éventuellement interagir entre eux. D'une manière générale, il est assez difficile de classer les nanotubes multi-parois dans une famille de conducteurs : doivent-ils être considérés comme des objets 1D ou 2D, et le transport est-il balistique ou diffusif ? Il existe dans la littérature de nombreux résultats différents, voire contradictoires.

1.3.4.1 Cas théorique

En première approximation, dans un circuit électrique, un nanotube multi-parois à x feuillets concentriques peut être considéré (en supposant que l'on contacte tous les feuillets aux électrodes métalliques) comme équivalent à x nanotubes mono-paroi en parallèle. La conductance quantique attendue G vaut $G_{MWCNT} = x \cdot G_{SWCNT} = x \cdot (2 \cdot G_0)$, avec x le nombre de parois du nanotube. En réalité la relation $G = 2 \cdot G_0$ attendue pour un nanotube n'est valable que pour des diamètres inférieurs à 10 nm, ce qui est le cas des nanotubes mono-paroi. Les nanotubes multi-parois pouvant atteindre des diamètres de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, le nombre de modes de conduction de chaque feuillet concentrique dépend de son diamètre [40].

Par exemple, un nanotube multi-parois de 40 nm de diamètre environ aura statistiquement une paroi externe à 3 modes de conduction possibles car l'énergie d'accès aux sous-bandes d'ordre supérieur est inférieure à l'énergie liée à l'agitation thermique kT (fig. 1.18). Un nanotube à x parois possède donc plus de canaux de conduction disponibles que x nanotubes mono-parois.

1.3.4.2 Preuves expérimentales

Quelques études [33, 41, 42] montrent ou suggèrent que pour des nanotubes multi-parois avec des contacts enrobants, pour de faibles tensions appliquées seuls le premier ou les deux premiers feuillets externes conduisent le courant. Pour de plus fortes tensions appliquées, il semble que tous les feuillets conduisent le courant [35]. Très peu de publications font état de structures où tous les feuillets d'un nanotube multi-parois sont directement en contact avec l'électrode [43], le contact avec l'électrode se limitant souvent au feuillet extérieur. De ce point de vue, les nanotubes semblent donc être de "gros" nanotubes mono-parois.

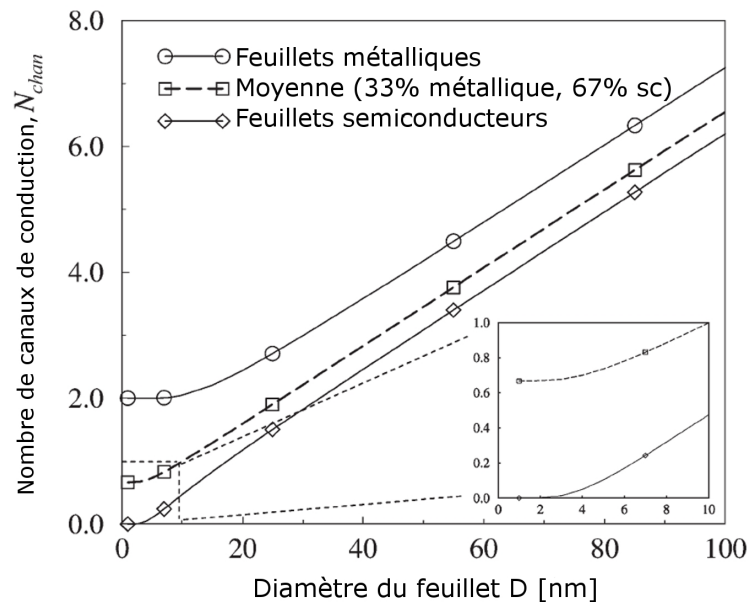


FIG. 1.18 – Nombre de modes de conduction par feuillet concentrique en fonction de son diamètre pour des feuillets métalliques et semi-conducteurs. Le nombre moyen de modes de conduction est tracé en tenant compte de la statistique qu'un feuillet sur trois est métallique. D'après [40].

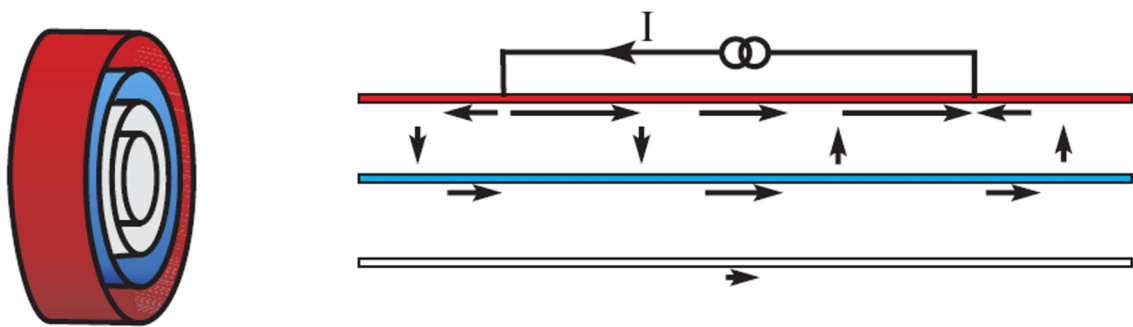


FIG. 1.19 – Chemins de passage du courant. Les trois feuillets externes sont représentés de différentes couleurs. Quand une tension est appliquée, le courant entre et sort par le feuillet externe. Une partie du courant est véhiculée par le deuxième feuillet, et une fraction négligeable par le troisième. D'après [41].

En ce qui concerne le nombre de modes de conduction véhiculant effectivement le courant dans les multi-parois, il est généralement admis que ceux-ci ont un comportement métallique, donc à priori avec un nombre de modes de conduction bien défini. Néanmoins l'effet du dopage électrostatique des nanotubes multi-parois à l'atmosphère ambiante a été démontré [44]. L'utilisation d'une grille électrochimique, permettant des variations de l'énergie de Fermi jusqu'à 1 eV, a mis en évidence la variation de la résistance en fonction de la tension de grille appliquée, et donc la modulation du nombre de modes de conduction (fig. 1.20). En faisant varier la tension de grille de l'électrolyte et en la reliant à la variation de l'énergie du niveau de Fermi par un modèle s'appuyant sur la densité d'états 2D du graphène, le dopage à l'air a été évalué : il est de type *P* (ce qui confirme les données de la littérature [45] sur le dopage à l'air des nanotubes mono-paroi) et la variation d'énergie est de l'ordre de 0,3 à 0,5 eV, ce qui rend accessible 10 à 30 modes de conduction.

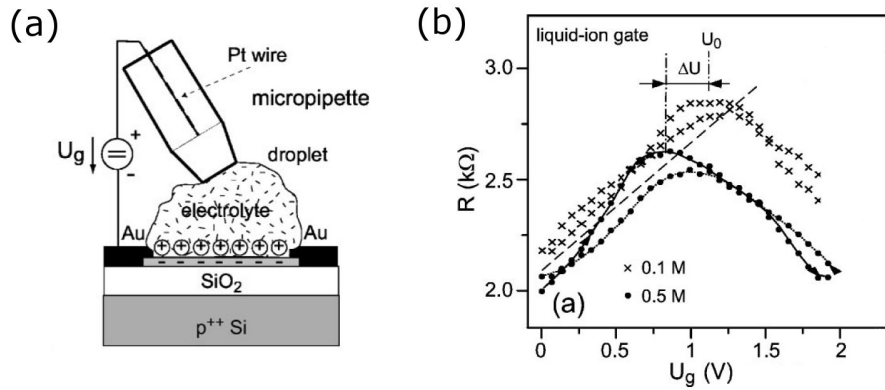


FIG. 1.20 – (a) Application de l'effet de champ sur un nanotube multi-parois à l'aide d'une grille ionique liquide. (b) Résistance électrique en fonction de la tension de grille U_g pour l'électrolyte LiClO_4 , à 2 concentrations différentes. Adapté de [44].

La question de la nature du transport a également été traitée. Si le transport diffusif a souvent été démontré, deux études ont attribué un caractère balistique au transport au sein du nanotube multi-parois. La première expérience fut celle d'attacher des nanotubes synthétisés à l'arc électrique sur une pointe de microscope à effet tunnel [46,47]. En plongeant progressivement la pointe dans du mercure, des nanotubes entrent en contact avec le liquide métallique et les mesures de conductance révèlent des paliers à G_0 , marque du premier tube en contact, puis $2 \cdot G_0$ lorsqu'un autre tube entre en contact. Les auteurs concluent sur la possibilité de transport balistique sur de grandes longueurs (de l'ordre de la centaine de micromètres) par la mesure de $G(L)$. Il faut noter que la valeur théorique de $2 \cdot G_0$ par nanotube n'est jamais observée dans cette expérience. La deuxième expérience met en jeu un nanotube multi-parois contacté durant la croissance par les deux côtés sur deux filaments de tungstène [43]. La résistance mesurée sur le nanotube, de diamètre externe 100 nm et de longueur 30 μm , est de 34,4 Ω . La conductance à tension nulle est de $460 \cdot G_0$. Les auteurs concluent que le transport est balistique et que l'accès à un si grand nombre de canaux ne peut s'expliquer que par le contact de tous les feuillets, conjugué aux effets du diamètre explicités auparavant.

1.4 Applications potentielles et verrous technologiques

1.4.1 Quelques exemples d'applications

Au vu des propriétés électroniques et structurales intéressantes que présentent ces objets, il en résulte un grand nombre de réalisations de dispositifs publiées dans la littérature. En particulier, ces objets représentent un intérêt potentiel pour l'industrie microélectronique, qui continue sa course à la miniaturisation conformément aux exigences de l'ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) et la loi de Moore, et engage aussi une course à la fonctionnalisation au croisement d'autres disciplines telle que la biologie. Les exemples du transistor et des interconnexions sont traités ici. Deux exemples liés au domaine de l'énergie seront également évoqués pour démontrer que le nanotube (et ses propriétés électriques) n'est pas d'intérêt que pour la microélectronique.

1.4.1.1 Le transistor

1.4.1.1.1 Le transistor MOSFET Les transistors classiques de la microélectronique sont les transistors métal-oxyde-semiconducteur à effet de champ MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) sur silicium. Le principe de fonctionnement repose sur la modulation par effet de champ du potentiel électrique, et donc du nombre de porteurs (et donc du niveau de Fermi) dans le canal de conduction relié aux électrodes dites « source » et « drain », via une électrode de commande appelée « grille » (fig. 1.21). Si l'on prend l'exemple du transistor de type N en silicium (le plus répandu en microélectronique), les électrodes de source et drain sont réalisés en silicium de type N sur un substrat en silicium de type P . En l'absence de polarisation de la grille, on se retrouve dans une configuration N - P - N , correspondant à deux diodes en série tête-bêche, empêchant le courant de circuler. Dans ce cas-là le transistor est à l'état bloquant ou "OFF". Lorsque la grille est polarisée positivement, les porteurs majoritaires, de type P , vont s'éloigner de l'interface canal-oxyde, créant une zone de déplétion. Lorsque la tension de grille dépasse une tension dite « de seuil », le canal de conduction est majoritairement occupé par des porteurs de type N venant s'accumuler, permettant le passage du courant entre source et drain. Le transistor est à l'état passant ou "ON". Le transistor est donc en quelque sorte un interrupteur, dont les utilisations principales sont l'amplification du courant, la modulation de signaux, la stabilisation de tensions ou encore la réalisation de fonctions logiques.

La réduction agressive des dimensions du transistor conduit à des dispositifs dont les longueurs caractéristiques sont de l'ordre de quelques couches mono-atomiques, engendrant un certain nombre de problèmes :

- pour des longueurs de canaux inférieures au μm apparaît « l'effet de canal court » (abaissement de la barrière de potentiel à l'interface source-canal, permettant le passage du courant même en l'absence de tension de grille), abaissant la tension de seuil et entraînant un état bloquant mal défini,
- l'épaisseur de l'oxyde de grille diminuant de façon proportionnelle à la longueur du canal, il apparaît des courants de fuite par effet tunnel à travers le diélectrique, depuis la grille vers le canal. L'utilisation de matériaux à haute permittivité "high- κ " permettrait de contre-carrer totalement ces effets mais leur intégration a été difficile à cause d'incompatibilités

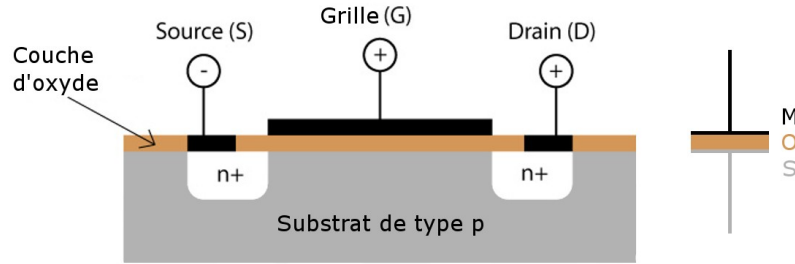


FIG. 1.21 – Schéma d'un MOSFET de type n (par exemple sur substrat silicium). La source et le drain sont dans cet exemple du silicium dopé $n+$, et le canal se forme à l'interface substrat-oxyde entre les électrodes sources et drain.

chimiques,

- enfin les dimensions en jeu demandent l'utilisation de nouvelles techniques de lithographie extrêmement coûteuses ou lentes, telles la lithographie par UV profonds, par immersion ou à faisceau d'électrons.

Ce sont pour ces raisons entre autres que les nanotubes de carbone deviennent des candidats intéressants, utilisés en tant que canaux de conduction.

1.4.1.1.2 Le transistor à nanotubes Les premiers transistors à nanotubes ont été fabriqués en 1998 [26, 45]. Les nanotubes, jouant le rôle de canaux, sont dispersés sur des échantillons dont les électrodes étaient lithographiées sur un empilement Si/SiO₂, le substrat de silicium jouant le rôle de grille face arrière. Ainsi, en variant progressivement la tension de grille depuis les tensions positives jusqu'aux tensions négatives, on observe une conduction plus élevée dans le nanotube (fig. 1.22).

L'interprétation de l'effet de champ de type P observée (transport assuré par les trous) s'est premièrement portée dans un premier temps sur la modulation du nombre de porteurs le long du nanotube, sur le modèle du MOSFET. Cette interprétation s'est révélée par la suite erronée par la démonstration que les caractéristiques d'un nanotube étaient sensibles à son environnement gazeux [48, 49], ou encore qu'un recuit sous vide conférait un caractère ambivalent au nanotube semi-conducteur [50]. Le groupe d'IBM a réalisé une avancée majeure en mettant en évidence la présence et l'influence des barrières Schottky (fig. 1.23) aux contacts nanotube/électrodes [39, 51–53] : la modulation de l'effet de champ joue un rôle sur la largeur de barrière à traverser. Plus l'effet de champ est important, plus la barrière à traverser s'affine, ce qui facilite le passage par effet tunnel assisté thermiquement. Cela permet également d'expliquer l'ambipolarité des transistors à nanotubes parfois observée : la barrière peut être affinée soit pour les électrons soit pour les trous par application d'un effet de champ. L'utilisation de matériaux d'électrodes à travaux de sortie faible (inférieur à 4 eV) permet la réalisation de transistor de type N [54]. La compréhension de ces phénomènes a permis la réalisation de la première porte logique inter- et intra-moléculaire à nanotubes de carbone [50] puis la réalisation des premiers capteurs à gaz (en influant sur les travaux de sortie du métal, de la jonction ou du nanotube).

Des améliorations sur les autres caractéristiques des transistors ont suivi, notamment en

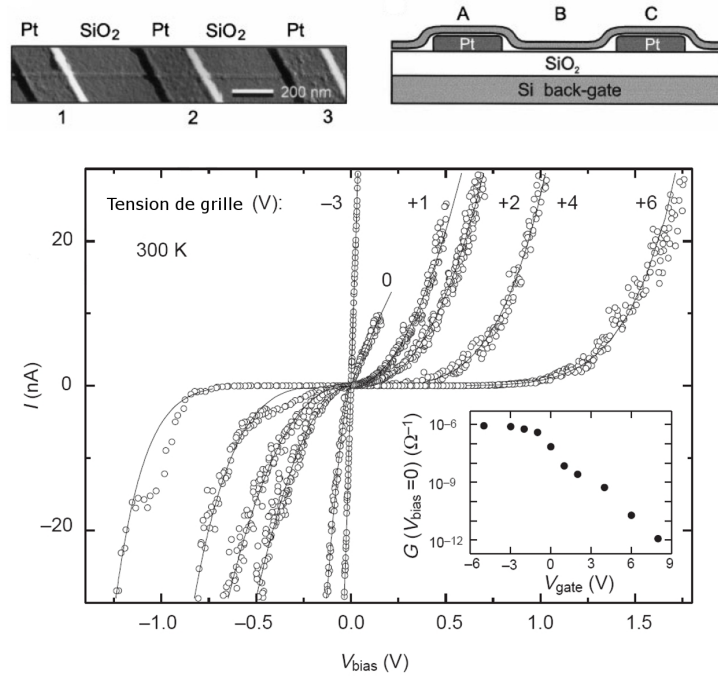


FIG. 1.22 – Image AFM d'un nanotube de carbone individuel au sommet de 3 électrodes de platine et schéma du transistor à nanotube (haut), et caractéristique de sortie du transistor [26]. On observe la modulation de la caractéristique I - V_{bias} en fonction de la tension de grille appliquée. Le transistor obtenu est de type p .

améliorant le couplage de la grille par l'utilisation dans un premier temps de grilles d'aluminium dont l'oxyde joue le rôle d'oxyde de grille [55], puis par la réalisation de structures à grille supérieure [56], et enfin par l'utilisation d'oxydes de grilles high- κ [57, 58]. Des ratios entre les courants à l'état passant et à l'état bloqué I_{ON}/I_{OFF} de l'ordre de 10^6 ont pu être mesurés, proches de ceux de transistors MOSFET en silicium. Les résistances de contact ont également été globalement fortement diminuées en déposant les électrodes sur le nanotube : des résistances de l'ordre du MΩ étaient mesurées pour des dispersions de nanotubes sur électrodes, la reprise de contact par dépôt d'électrodes (reconnection) a permis d'abaisser ces valeurs à quelques dizaines de kΩ. Une grande variété de métaux d'électrodes a été testée dans la littérature mais certains matériaux comme le palladium [34, 59] et le titane [60] se sont révélés être des matériaux d'électrodes très adaptés pour la formation de contacts peu résistifs, permettant d'approcher régulièrement des résistances de contact proches de la résistance quantique (tableau 1.1).

Dans le cas du Pd cela s'explique par son travail de sortie très élevé permettant la formation d'un contact ohmique alors que pour Ti la formation d'un carbure améliore le contact.

L'essentiel des transistors à nanotubes de carbone recensés dans la littérature sont composés de nanotubes créés *ex-situ*, c'est-à-dire par report de nanotube sur des structures. Il existe beaucoup moins d'études sur la fabrication de transistors à nanotubes intégrés *in-situ*, la principale difficulté venant de la localisation du nanotube entre les deux électrodes. Néanmoins, le sujet a été très étudié par l'équipe de H. Dai à Stanford. Dans un grand nombre de ses travaux, le catalyseur utilisé est une solution contenant les éléments suivants : 15 nm de nanoparticules

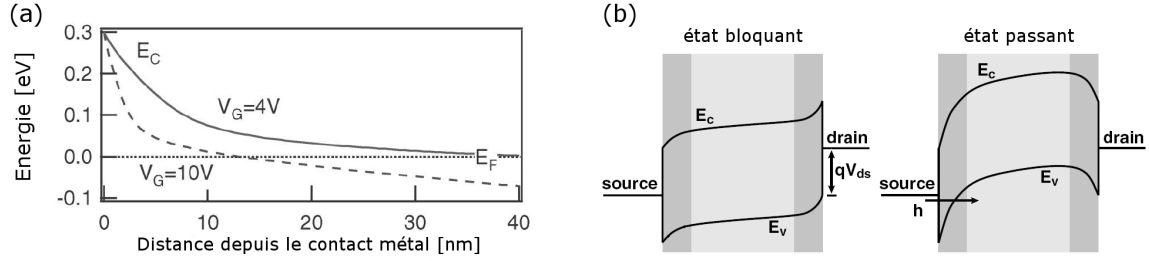


FIG. 1.23 – Modification des bandes de conduction et valence montrant l’ambipolarité du transistor à nanotube : (a) une tension de grille positive élevée amincit la barrière et favorise le passage des électrons et (b) le passage des trous est favorisé par l’application d’une tension de grille négative. Adaptés respectivement de [53] et [51].

Groupe	Diamètre	Longueur	Electrode	Résistance	Réf.
Stanford U.	0,7 – 5 nm	0.3 – 10 μm	Ti/Au	de 15k Ω au M Ω	[61]
IBM N.Y.	1,4 nm	1,5 μm	Ti	1 M Ω	[39]
Harvard U.	< 1 nm	200 nm	Cr/Au	100 dispos entre 7 et 100 k Ω dont 20 < 15 k Ω	[62]
Delft U.	1 nm	100 nm	Au	80 k Ω	[55]
Tennessee U.	1,3 nm	400 nm	Au	270 k Ω	[63]
Stanford U.	0,7 – 5 nm	4 μm	Ti/Au	100 k Ω – 1 M Ω	[64]
Stanford U.	3 nm	0,3 – 3 μm	Pd	de 13 k Ω à 60 k Ω	[34]
Stanford U.	0,7 – 5 nm	<1 μm	Pd	de 10 k Ω à 20 k Ω	[57]
Stanford U.	0,7 – 5 nm	200 à 300 nm	Pd ou Rh	d>2 nm : 30 k Ω / d<2 nm : quelques 100 k Ω	[65]
Columbia U.	< 2,5 nm	0,5 à 10 μm	Pd	de 7 à 25 k Ω	[22]

TAB. 1.1 – Comparaison des valeurs de résistances obtenues en fonction du métal utilisé en tant qu’électrode. Le contact est effectué par reconnexion.

d’alumine, 0,05 mmol de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, et 0,015 mmol de $\text{Mo}_2(\text{acac})_2$. Des croissances réalisées sur Mo [66] ont montré des résistances de contact élevées (entre 100 k Ω et 1 M Ω), impactant sur les caractéristiques du transistor. La croissance sur Pt [67] a permis d’abaisser la résistance de contact entre électrode et nanotube, et d’améliorer les caractéristiques de transistor.

L’étude du transistor à nanotubes a donc permis de comprendre que le transport au sein d’un système à nanotubes est gouverné par le contact : le transistor à nanotubes se comporte comme un MOSFET mais est en réalité un transistor Schottky pour la plupart des métaux d’électrodes. Le passage de courant se fait via l’application d’un effet de champ, permettant de courber les bandes d’énergies afin d’affiner les barrières et permettre le passage par effet tunnel assisté thermiquement des barrières de potentiel. Il subsiste cependant le problème de la résistance de contact, variable d’un dispositif à l’autre.

1.4.1.2 Les interconnexions

Les transistors et autres composants au sein d'une puce sont reliés entre eux par des lignes métalliques appelées interconnexions. La complexité d'un circuit intégré mène à la réalisation de plusieurs niveaux d'interconnexions. On distingue 3 échelles d'interconnexions :

- locale : à l'échelle du dispositif (transistor),
- semi-globale : pour connecter les dispositifs entre eux au sein d'un même bloc,
- globale : pour connecter les blocs entre eux.

Ces différents niveaux sont reliés entre eux par des interconnexions verticales appelées vias (fig. 1.24).

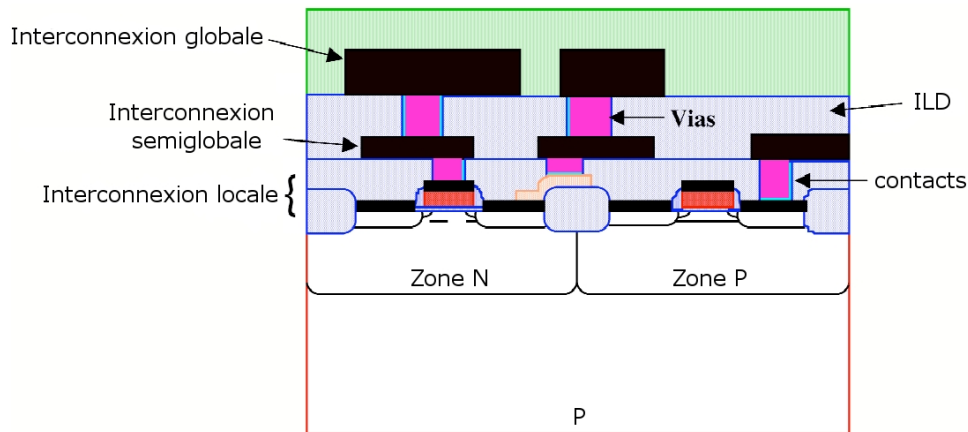


FIG. 1.24 – Coupe schématique d'une structure montrant les interconnexions, contacts et vias, séparés par les couches diélectriques (ILD Inter Layer Dielectric).

Le temps de propagation τ d'un signal dans un circuit intégré est lié à la fois au temps de propagation du signal à travers les transistors mais aussi à travers les lignes d'interconnexions. Ce temps de propagation au sein des lignes d'interconnexions est en outre très fortement lié au couplage des lignes d'interconnexions entre elles, à travers les diélectriques, formant des capacités. Il est donc proportionnel au produit RC avec R la résistance globale et C la capacité entre les lignes conductrices :

$$\tau \propto R \cdot C \quad (1.26)$$

C'est pourquoi le cuivre a historiquement succédé à l'aluminium, de par sa résistivité moins élevée. Néanmoins, la réduction des dimensions génère des problèmes d'intégration du matériau (difficulté d'intégrer du cuivre dans des vias de petites dimensions) et des problèmes inhérents au matériau (sujet à l'électromigration pour des courants trop élevés). C'est pourquoi l'emploi de nanotubes en tant que matériau d'interconnexion peut présenter un certain nombre d'avantages :

Conductivité électrique : l'unidimensionnalité des nanotubes leur confère un libre parcours moyen bien supérieur à celui du cuivre massif (de l'ordre de 40 nm pour le cuivre [21], jusqu'à quelques μm pour les nanotubes). La conductivité de nanotubes organisés en faisceaux denses est supérieure à celle d'interconnexions en cuivre pour des longueurs élevées,

et ce malgré la résistance quantique intrinsèque au matériau. L'intérêt électrique des nanotubes de carbone en place du cuivre a été très largement étudié d'un point de vue théorique [31, 40, 68–75] en prenant en compte l'aspect résistif du matériau mais aussi en considérant des paramètres tels que les couplages capacitifs au sein d'un faisceau de nanotubes mono-paroi ou entre parois d'un nanotube multi-parois, ou encore l'inductance d'un nanotube et la conséquence sur le temps de propagation d'un signal. Des modèles très aboutis permettent de cibler précisément le type de nanotube à intégrer (SWCNT, MWCNT ou FWCNT) pour obtenir des interconnexions avec des performances optimales.

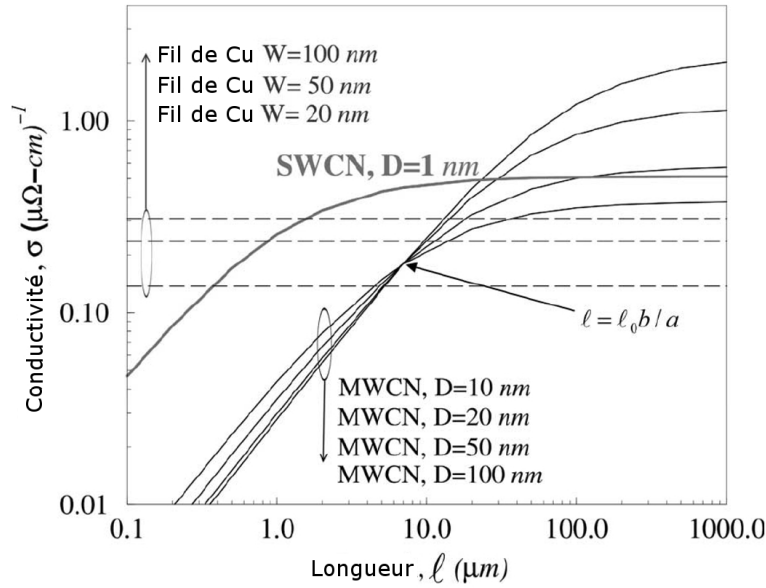


FIG. 1.25 – Conductivité de nanotubes multi-parois de diamètres différents et faisceau denses de nanotubes mono-paroi en fonction de la longueur. Les nanotubes mono-paroi sont pris égaux à 1 nm de diamètre, de chiralité aléatoire et pour un libre parcours moyen de 1 μm . Les lignes pointillées représentent la conductivité du cuivre pour différentes largeurs de lignes. D'après [40].

Résistance à l'électromigration : les liaisons fortes de type sp^2 du graphène permettent aux nanotubes de véhiculer de fortes densités de courant, de l'ordre de 10^9 A/cm^2 , supérieures à la densité de courant, de l'ordre de 10^6 A/cm^2 , pour laquelle le cuivre montre des signes de détérioration. Des densités de courant supérieures à 10^9 A/cm^2 ont également été reportées pour les nanotubes multi-parois à des températures de fonctionnement plus élevées (250 $^\circ\text{C}$) [76].

Conductivité thermique : Il est attendu que la conductivité thermique longitudinale d'un nanotube isolé soit élevée, de l'ordre de 6000 W/mK. Cette valeur est calculée à partir de modèles théoriques [77] et confortée à partir de valeurs expérimentales [78] (extrapolation à partir de données mesurées sur des fagots poreux). La conductivité thermique de nanotubes multi-parois calculée à partir de données expérimentales [79] peut atteindre 1400 W/mK. Pour comparaison, la conductivité thermique du cuivre est de 385 W/mK et celle du diamant (meilleur conducteur thermique connu à l'état massif) se situe entre 900 et 2300 W/mK. Leur intégration limiterait sévèrement les effets d'échauffements dans les

empilements de couches (fig. 1.26), permettant une meilleure dissipation de la chaleur.

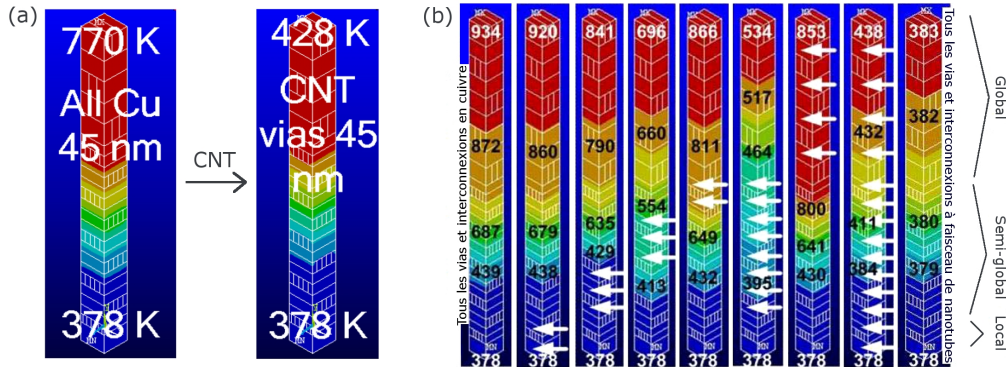


FIG. 1.26 – Tracés de l'évolution des températures au sein des différentes couches des interconnexions et vias (a) en cuivre et nanotube de carbone pour un via de 45 nm et (b) en passant du cuivre aux nanotubes, en intégrant ceux-ci à différents niveaux. Les flèches blanches marquent le niveau auquel le cuivre est remplacé par des nanotubes en faisceaux denses, tout en gardant le reste des vias et interconnexions en cuivre. D'après [68].

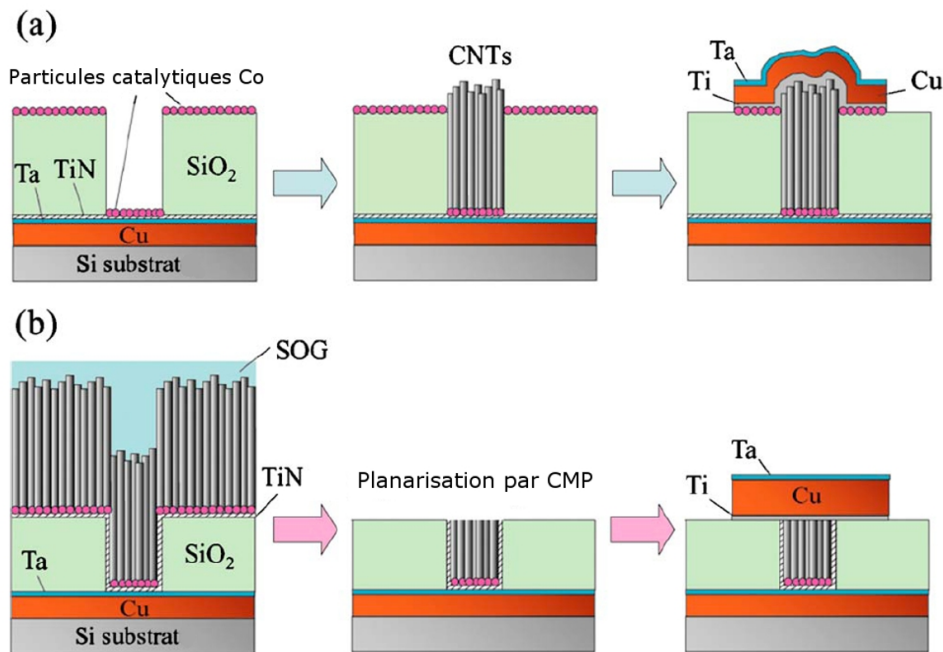
À l'instar du transistor à nanotube, la littérature recense un très grand nombre de réalisations d'interconnexions, et plus particulièrement de vias, à nanotubes de carbone. Deux voies de réalisations existent pour la fabrication d'interconnexions : les approches “top-down” et “bottom-up”. Ces deux voies de réalisations sont très souvent associées à une auto-connexion des nanotubes dans les dispositifs.

L'approche dite “top-down” est largement étudiée par Fujitsu [80–84], Infineon [85,86], Samsung [87,88] ou le CEA [74,75,89–91]. Elle consiste à intégrer le nanotube à la manière du cuivre. Les vias sont définis par lithographie puis gravés dans le matériau diélectrique jusqu'au niveau d'interconnexion inférieur. Le catalyseur est ensuite déposé en fond de via, sous forme de couche mince ou nanoparticules (un procédé alternatif consiste à déposer la couche de catalyseur avant le diélectrique), puis la croissance est effectuée par CVD. Une forêt dense, localisée, de nanotubes généralement multi-parois est ainsi obtenue. La reprise de contact est souvent accompagnée d'une étape de polissage mécano-chimique afin de rendre accessible le plus grand nombre de feuillets possibles par nanotube. Parmi les meilleurs résultats électriques obtenus on peut citer ceux de l'équipe de Mirai-Selete¹ qui ont obtenu après croissance à 400 °C un via de 2 μm de diamètre et présentant une résistance de 0,6 Ω [92], proche de la résistance pour un même via en cuivre. Il est important de noter que ce résultat peut être encore meilleur d'un point de vue théorique si les résistances de contact des nanotubes se réduisaient seulement à la résistance de contact R_Q , ce qui n'est pas le cas.

L'approche “bottom-up” largement utilisée par une équipe de la NASA consiste à construire la structure autour de l'objet déposé. La croissance des nanotubes [93] ou nanofibres [16–18,94,95] a lieu dans un premier temps, suivie du dépôt du diélectrique et des étapes de polissage et reprise de contact. La technique valorise davantage l'objet individuel dans le but de réalisations d'interconnexions ultimes. La caractérisation électrique a montré des résistances très reproduc-

¹Même équipe que Fujitsu <http://www.selete.co.jp>

TOP-DOWN



BOTTOM-UP

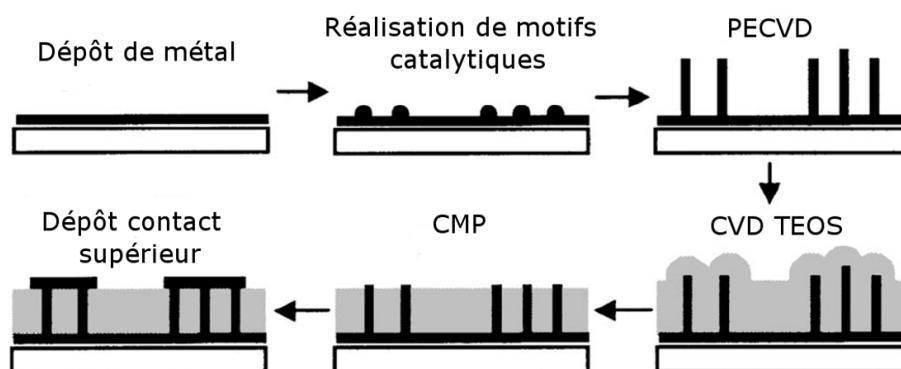


FIG. 1.27 – Illustration des approches top-down [92] et bottom-up [93]. L'approche top-down est présentée sans (a) ou avec (b) l'étape de polissage mécano-chimique. A noter que le cobalt ne catalyse pas la croissance des nanotubes dans le cas (a) lorsqu'il est déposé directement sur SiO₂, ce qui explique que la croissance n'ait lieu que dans le via seulement.

tibles sur nanofibres, en fonction du type de catalyseur utilisé : 13,3 k Ω par nanofibre (de 50 nm de diamètre) à partir de catalyseur nickel et 9 k Ω à partir de catalyseur palladium. Les deux approches sont illustrées sur la figure 1.27.

On peut noter également que bien que la théorie traite largement d'interconnexions horizontales, il existe très peu de réalisations expérimentales associées, sûrement à cause de la difficulté de réalisation.

1.4.1.3 Applications pour l'énergie

1.4.1.3.1 Les micro-batteries Li-ion Les micro-batteries Li-ion fonctionnent sur l'échange réversible de l'ion lithium entre une électrode positive, le plus souvent un oxyde de métal de transition lithié (dioxyde de cobalt ou manganèse) et une électrode négative en graphite (fig. 1.28a). L'avantage de la batterie Li-ion par rapport à la batterie Li-métal est que l'on s'affranchit des problèmes de sécurité liés à l'utilisation du lithium massif (risque d'explosion). Elles ont également une bonne résistance en température mais leurs caractéristiques électrochimiques sont limitées : des défaillances sont observées lors du comportement en puissance, la cyclabilité est mauvaise à cause de contraintes générant des fissures dans l'électrolyte lors de l'insertion du lithium. L'intérêt d'utiliser les nanotubes en tant que matériau d'anode est de nano-structurer l'électrode : le lithium pourrait venir s'insérer dans le tapis de nanotubes constituant l'anode sans générer de contraintes (fig 1.28b).

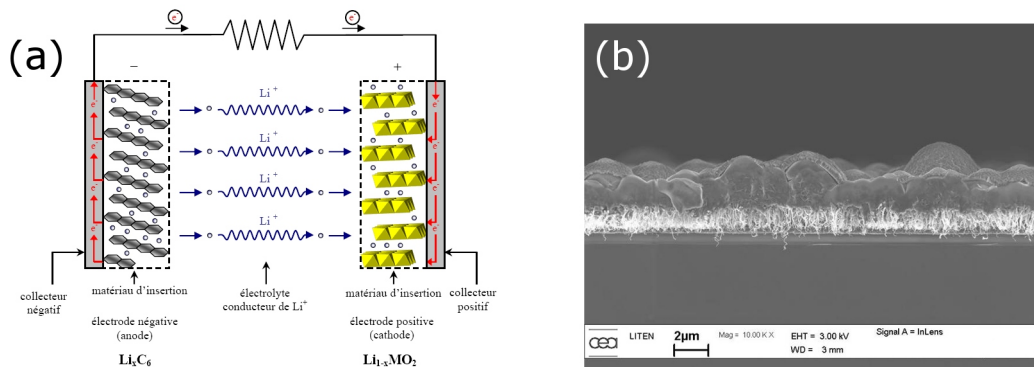


FIG. 1.28 – (a) Schéma de principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion dans le cas d'une décharge. (b) Electrolyte déposé sur une forêt de nanotube, constituant l'anode. Réalisation dans le cadre du projet ANR NANOBAT.

1.4.1.3.2 Les cellules solaires Le rendement des cellules solaires est fonction d'un nombre conséquent de paramètres liés aux matériaux utilisés en tant que collecteur et émetteur (largeurs de bande interdite, longueur d'absorption...) mais aussi aux matériaux utilisés en tant qu'électrodes. En particulier, une électrode (conductrice) transparente doit être déposée pour permettre la transmission des photons et la collection des électrons. Elle doit également posséder une résistance carrée R_{\square} très faible, avoir une transmittance élevée sur une large bande spectrale et refléter le moins possible la lumière incidente. Le matériau le plus utilisé est l'ITO (Indium Tin Oxide) qui présente une bonne transmission optique quelque soit la longueur d'onde mais les

nanotubes de carbone mono-paroi assemblés en film semblent présenter des caractéristiques très prometteuses, qui pourraient en faire un compétiteur de l'ITO [96].

1.4.2 Les verrous identifiés

Malgré un nombre impressionnant de réalisations (transistors, vias, NEMS) et des caractéristiques prometteuses, il existe encore un certain nombre de problèmes qui retardent l'introduction des nanotubes dans la filière micro-électronique conventionnelle. Nous ne parlerons ici que des verrous identifiés pour une intégration des nanotubes par la voie CVD, celle-ci étant la voie exploitée dans le cadre de cette thèse.

1.4.2.1 Température de croissance

Les températures en jeu lors des croissances sont typiquement dans la gamme 500–900 °C, selon le type d'objet à produire et la qualité structurale attendue. Ces températures sont encore acceptables pour une intégration « Front-end » (fabrication des composants actifs) qui tolèrent des températures de l'ordre de 900 à 1000 °C, mais restent trop élevées pour une intégration « Back-end » (comprenant typiquement toute la fabrication des interconnexions, et en général s'effectuant à une température inférieure à 400 °C). Néanmoins, comme nous avons pu le voir dans le paragraphe précédent, des résultats très prometteurs d'intégration à basse température ont été obtenus [92]. Cette difficulté semble pouvoir être contournée dans un avenir proche, grâce à l'utilisation de procédés tels les procédés plasma déporté ou filament chaud. Ces méthodes permettent une dissociation des espèces tout en maintenant le substrat à une température relativement basse.

1.4.2.2 Contrôle de la chiralité et du diamètre

Le contrôle de la chiralité est un obstacle majeur car celle-ci joue sur la nature du nanotube (métallique ou semiconducteur). Une croissance HiPCO (High Pressure CO Conversion) donnera une proportion proche de la proportion statistique de 2/3 de nanotubes semi-conducteurs pour 1/3 de métalliques.

Pour une intégration au niveau des interconnexions où l'on souhaite intégrer des nanotubes présentant un comportement métallique, ce "défaut" peut être compensé par la réalisation de croissances très denses (même si cette solution est également difficile à mettre en œuvre). Par contre pour une application de type transistor la présence du moindre nanotube métallique est rédhibitoire, car court-circuitant le dispositif. De plus, dans le cas de nanotubes semi-conducteurs la largeur de bande interdite est inversement proportionnelle au diamètre du tube, et le diamètre semble également avoir une forte influence sur le courant maximal véhiculé à l'état passant [34, 65, 97]. Une astuce pour éliminer les nanotubes métalliques consiste à les brûler ("Electrical breakdown") [35] en faisant circuler un courant important à travers eux, tout en imposant l'état bloquant aux nanotubes semi-conducteurs. L'expérience montre que le résultat est concluant, mais applicable seulement à l'échelle du laboratoire, et que le problème du diamètre reste entier. Cependant, des publications font état de croissances très sélectives : des croissances composées de 90% [98] et 95% [99] de nanotubes semi-conducteurs ont été obtenues, et dans le deuxième cas

une distribution étroite en diamètre (entre 1,55 et 1,78 nm) a également été obtenue en réalisant la croissance sur quartz.

1.4.2.3 Transparence des contacts

Le problème de la transparence aux électrons des contacts est illustré par la figure 1.29 représentant une image réalisée par microscope à force électrostatique [100]. La mesure réalisée sur un fagot de nanotubes montre clairement que la chute de potentiel se localise aux niveaux des contacts. Il en résulte donc l'apparition de résistances localisées au niveau des contacts la résistance quantique R_Q à laquelle vient d'additionner une résistance de contact R_C non contrôlée. Ce problème affecte tous les types de nanotubes : multi-parois ou mono-paroi, métallique ou semiconducteur (dans le cas du nanotube semi-conducteur nous avons vu que venait s'ajouter le problème de la barrière Schottky).

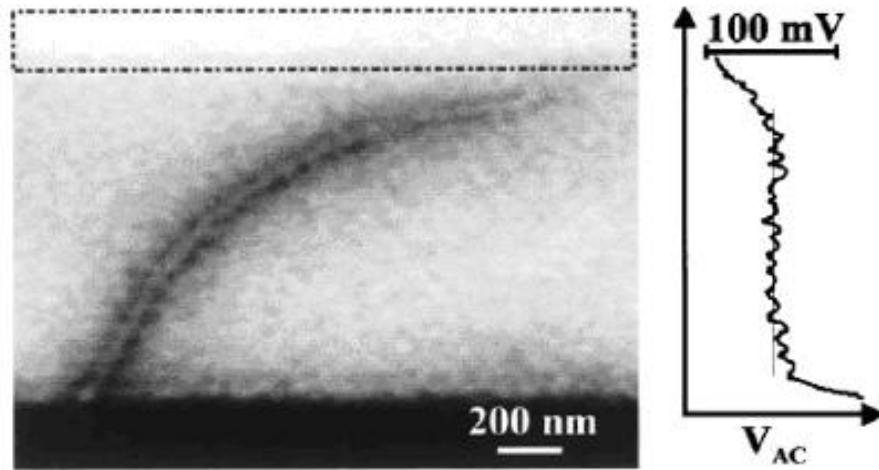


FIG. 1.29 – Image de microscope à force électrostatique et profil de potentiel d'un fagot de nanotubes métalliques de résistance totale $40\text{ k}\Omega$ et de résistance intrinsèque $3\text{ k}\Omega$.

Il n'existe pas à notre connaissance de techniques permettant d'obtenir de façon stable et reproductible un contact avec une résistance proche de celle de la résistance quantique. Cette résistance de contact varie d'un nanotube à un autre au sein d'un même dispositif, peut être très faible comme atteindre des valeurs extrêmement élevées (jusqu'à plusieurs $\text{M}\Omega$). Les raisons de ces disparités ne sont pas vraiment connues : il est d'autant plus difficile de déterminer les raisons que les nanotubes peuvent être métalliques ou semi-conducteurs. Certains auteurs supposent que la formation d'un oxyde entre le nanotube et l'électrode, la présence de résidus résistifs ou de contaminants, peuvent jouer la qualité du contact [101]. Il apparaît également que ces résistances sont très sensibles au matériau d'électrode utilisé, comme nous l'avons vu dans la partie 1.4.1.1, ou encore au diamètre du nanotube (pour les nanotubes mono-parois) [60, 65].

Une méthode simple permettant de diminuer cette résistance de contact consiste à faire un recuit « classique » [102] (environ $950\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 20 minutes sous vide) ou rapide (RTA : Rapid Thermal Annealing, $600\text{ à }800\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 30 secondes). Des diminutions de la valeur de résistance de l'ordre de la décade peuvent être ainsi observées [103], et une meilleure stabilité dans

le temps est généralement constatée [104]. Un procédé alternatif consiste à chauffer localement la zone de contact par effet Joule. Ceci est effectué soit par la simple mesure dans le temps de la résistance du dispositif [105], la zone de contact étant résistive celle-ci s'échauffe, ou bien par l'application d'impulsions électriques. Cette méthode utilisée sur des nanotubes mono-paroi diminue de façon systématique la résistance sur nanotubes métalliques et produit des effets aléatoires sur les nanotubes semi-conducteurs. Cela est expliqué par la modification du travail de sortie du métal à l'interface, et donc par un changement des hauteurs de barrières Schottky [106]. L'utilisation du titane en tant que matériau d'électrode est aussi recommandé de par son affinité avec le carbone, mais le titane n'est malheureusement pas un support catalytique pour tous les catalyseurs.

Parmi les résultats théoriques, l'équipe de Palacios et al. [107] prévoit des contacts avec une transparence plus grande pour le titane que pour l'or et l'aluminium. Andriotis et al. [108] expliquent que l'emploi de métaux avec des orbitales 3d « basses », tels le vanadium ou le titane peut conduire à de faibles résistances de contacts, tandis que les métaux avec des orbitales 3d « hautes » tels le nickel, le cobalt ou le fer conduirait à des résistances de contact élevées. Cela signifierait qu'il faut éliminer le catalyseur (Fe, Ni, Co) en fin de croissance afin qu'il ne constitue pas une interface de mauvaise qualité. Quant à la géométrie du contact, certains auteurs soutiennent qu'il semble bénéfique d'encapsuler les extrémités des tubes. Les travaux de Mingo et al. [109], basée sur l'observation que certaines expériences sur des tubes métalliques ne mesurent qu'une conductance G valant G_0 (et non $2 \cdot G_0$), proposent une interprétation en terme de différence sur la force des interactions π -métal (jellium) et π^* -métal. La contribution des orbitales π et π^* à la conductance totale dépend de la longueur du nanotube engagée dans le contact avec le jellium du métal. Il est important de noter que toutes ces considérations théoriques sont faites sur des contacts idéaux, c'est-à-dire avec des arrangements atomiques parfaits. D'autres auteurs soulignent l'importance d'une hybridation entre le métal et l'extrémité du tube au contact [59, 110]. Cela peut se traduire par la formation d'un carbure à l'interface qui assure un meilleur contact, comme il a été démontré avec le titane. Enfin, la transparence des contacts serait plus élevée si le métal est mouillable sur le nanotube [111].

1.5 Conclusion

Nous avons vu que les nanofibres se présentent comme des objets nanométriques se comportant comme des matériaux macroscopiques à la physique bien connue. Lorsqu'on passe au nanotube de carbone (intégré dans un dispositif), l'interprétation d'une mesure électrique se complique dans le sens où, en plus du problème de la résistance de contact variable d'un nanotube à un autre, les nanotubes peuvent présenter une résistance intrinsèque variant selon leurs longueurs, leurs natures (métallique, semiconducteur, mono-paroi ou multi-parois) et la tension à laquelle ils sont soumis. Ces problèmes apparaissent assez clairement dans les exemples d'applications donnés. C'est pourquoi l'étude d'un système à nanofibres peut donc constituer une première étape vers la compréhension des phénomènes en jeu au niveau des contacts. Les conclusions que nous pouvons tirer lors de la caractérisation de structures à nanofibres peuvent constituer une piste de réflexion pour l'étude des dispositifs à nanotubes de carbone.

Les travaux de thèse seront traitées dans les trois chapitres qui suivent (fabrication et carac-

térisation des dispositifs), et nous ferons une synthèse de nos résultats dans un dernier chapitre en essayant de se positionner vis-à-vis des résultats de la littérature et de proposer des solutions d'intégration des nanotubes.

Le deuxième chapitre est dédié à la croissance et à la réalisation de dispositifs à nanofibres et à nanotubes. Après une brève description de la croissance de nanotubes par CVD, et l'introduction du concept de couple catalyseur/substrat, les conditions opératoires de croissances, les choix de structures et l'intégration des nanofibres et nanotubes au sein des dispositifs seront exposés.

Chapitre 2

Croissance et dispositifs

Sommaire

2.1	Introduction sur la croissance par CVD catalytique	48
2.1.1	Mécanismes de croissance	48
2.1.2	Le couple catalyseur/substrat	49
2.2	Les réacteurs de croissance	52
2.2.1	Réacteur industriel PECVD Plassys	52
2.2.2	Réacteur ECR-PECVD	53
2.3	Dispositifs à nanofibres	54
2.3.1	Croissance	54
2.3.2	Préparation des dispositifs	57
2.4	Dispositifs à nanotubes	61
2.4.1	Structures transistor	62
2.4.2	Structures HGTS	67
2.5	Conclusion	71

Ce chapitre présente les échantillons que nous caractériserons physiquement et électriquement. Trois types d'échantillons sont fabriqués : un premier type d'échantillons à nanofibres de carbone, puis 2 autres types d'échantillons à nanotubes de carbone essentiellement mono-parois. Les deux types d'échantillons à nanotubes sont complémentaires car le premier est un système à peu de nanotubes alors que le deuxième est un système avec un plus grand nombre de tubes, avec dans les deux cas des "systèmes catalytiques" assez semblables.

L'obtention par CVD de nanofibres ou de nanotubes étant fortement liée aux conditions expérimentales, nous présenterons dans un premier temps les notions de base sur la croissance par CVD catalytique, qui permettront de justifier les choix de matériaux faits pour la fabrication de nos dispositifs. Ensuite seront présentés les réacteurs de croissance utilisés pour les différents types d'objets produits, puis les résultats des croissances et les structures dédiées à la caractérisation pour chacun des objets étudiés.

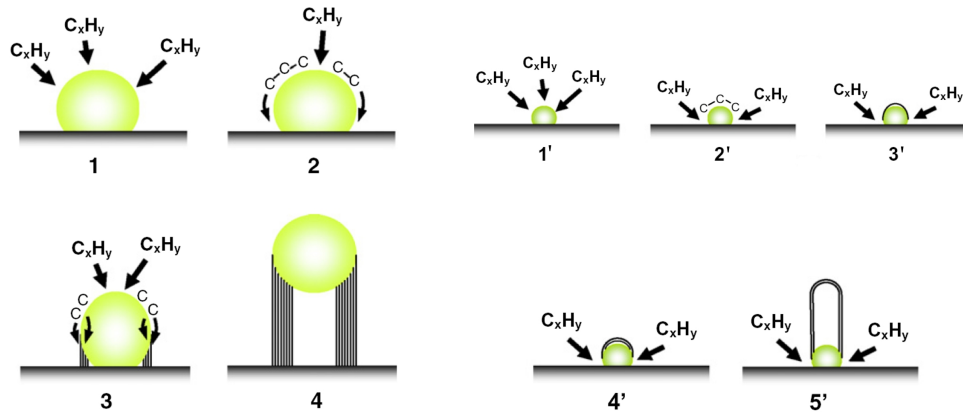


FIG. 2.1 – Illustration des croissances par le sommet (1 à 4) et par la base (1' à 4'). Adapté de [112].

2.1 Introduction sur la croissance par CVD catalytique

2.1.1 Mécanismes de croissance

Les mécanismes de croissances de nanotubes ou nanofibres de carbone sont mal connus et sujets à controverse. Il est généralement postulé que le processus de croissance commence par la décomposition de l'espèce carbonée (hydrocarbures, alcools,...) en surface de la particule métallique catalytique. Cette dissociation des espèces carbonées demande une énergie à fournir. Le plus souvent elle est fournie sous forme de chaleur par chauffage de l'enceinte réactionnelle, on parle alors de CVD catalytique thermique, mais elle peut être assistée par ionisation du milieu réactionnel (plasma) afin de permettre la dissociation à plus basse température, on parle alors de CVD assistée par plasma (ou PECVD). Après cette étape de dissociation, le carbone est dissout dans la particule catalytique, et diffuse en volume ou en surface pour se réarranger en un nanotube ou une nanofibre de carbone.

Lorsque la croissance s'effectue sur un substrat, il existe deux modes de croissance selon l'interaction du catalyseur avec le substrat (fig. 2.1). Si l'interaction est faible, alors le nanotube va croître sous la particule catalytique, qui se trouvera au sommet du nanotube, on parlera alors de croissance par le sommet (ou « tip growth »). Si l'interaction est forte, le catalyseur reste en surface du substrat et le nanotube pousse au-dessus, on parle alors de croissance par la base (ou « base growth »). La taille de la particule de catalyseur ou encore son état d'oxydation sont autant de paramètres déterminant le type de croissance obtenue : en effet il est généralement admis que des particules catalytiques de diamètre élevé (plusieurs nanomètres) donnent des croissances par le sommet alors que de petites particules (de l'ordre du nanomètre) donneraient préférentiellement des croissances par la base [112]. Une croissance par le sommet donne généralement des objets avec des diamètres relativement élevés (MWCNT ou nanofibres, de 10 à 100 nm) alors qu'une croissance par la base donne des objets de petit diamètre (SWCNT ou FWCNT, de l'ordre de quelques nm).

2.1.2 Le couple catalyseur/substrat

Les catalyseurs classiquement utilisés pour la croissance de nanotubes et nanofibres de carbone sont les métaux de transition Ni, Fe et Co. Il existe une grande variété de techniques de préparation du catalyseur pour la CVD, tels l'utilisation de composés organo-métalliques, la synthèse de nanoparticules en solution ou encore la co-réduction de précurseurs. Les techniques de dépôts utilisées dans cette thèse seront les dépôts par PVD permettant de déposer des couches d'épaisseurs nanométriques ou des agrégats de catalyseur. Lorsque le catalyseur est déposé sous la forme d'une couche continue, une étape de mise en forme (ou "mise en goutte") est nécessaire afin d'obtenir des nanoparticules catalytiques : celle-ci est généralement initiée lors de la montée en température, et finalisée lors de la stabilisation de la température sous atmosphère réductrice ou inerte, avant insertion du précurseur pour la croissance. Un procédé type de croissance catalytique, depuis l'introduction de l'échantillon dans l'enceinte réactionnelle jusqu'à sa sortie, est illustré par la figure 2.2. Les paramètres variables sont les températures de croissance (souvent liée au précurseur utilisé), l'atmosphère sous laquelle le catalyseur est mis en forme (réductrice ou oxydante) ou encore les durées associées aux différentes étapes du procédé. Les variantes du procédé type présenté existent et constituent à supprimer le palier de mise en goutte ou encore ajouter des paliers lors du retour à température ambiante.

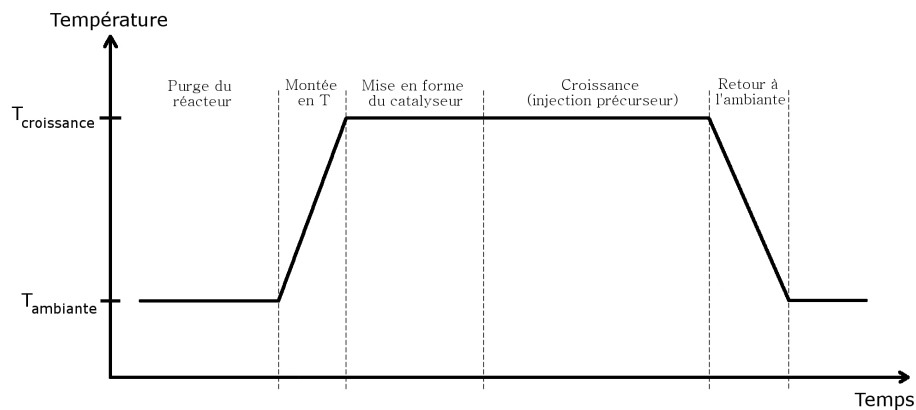


FIG. 2.2 – Description des différentes étapes de croissance de nanotubes de carbone.

L'activité du catalyseur est fortement liée au substrat sur lequel il est déposé : la croissance peut ne pas avoir lieu sur un substrat alors qu'elle aura lieu sur un autre, ou encore produire des objets différents pour des mêmes conditions de croissance. La figure 2.3 représente le cas de croissances réalisées à partir de catalyseur Ni déposé dans des tranchées gravées dans une couche épaisse de SiO_2 . Dans le premier cas le nickel est directement déposé sur Si alors que dans le deuxième cas un bi-couche titane Ti 5 nm / nitrure de titane TiN 100 nm est introduit entre le substrat Si et la couche de nickel. La croissance est réalisée sous éthylène à 700°C pendant 30 minutes. On constate que dans le premier cas la croissance donne des objets de 10 nm de diamètre en faible quantité alors que dans le deuxième cas une forêt de nanotubes multiparois (diamètre proche de 100 nm), d'une hauteur de $5\text{ }\mu\text{m}$ est obtenue : l'empilement Ti/TiN agit comme une barrière de diffusion du Ni dans Si.

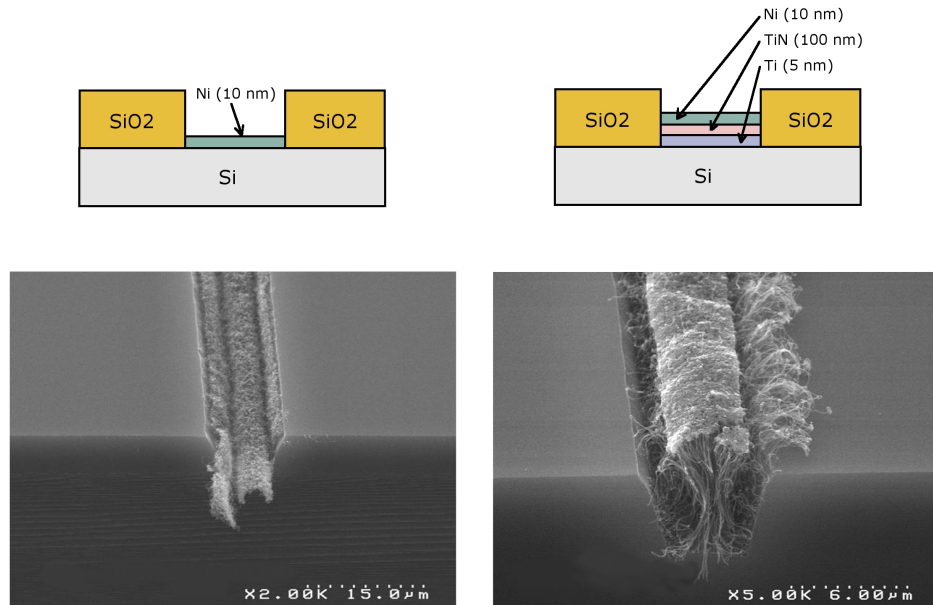


FIG. 2.3 – Illustration du rôle du substrat dans la catalyse des nanotubes. En haut, le nickel est directement déposé sur silicium, la croissance donne des petits nanotubes rampants. En bas le dépôt d’une couche de titane de 5 nm, suivi d’une couche de 100 nm de TiN est effectué avant le dépôt du catalyseur. Une “forêt” de nanotubes est obtenue.

Par ailleurs, si la couche sur laquelle est déposée le catalyseur est de très faible épaisseur, alors la 2ème sous-couche peut également jouer un rôle sur la catalyse de la croissance. Cette influence de la deuxième sous-couche a été mise en évidence par le groupe de l’université de Chalmers [113] et illustré sur la figure 2.4. L’activité du Ni sur Si n’est pas la même selon la nature de la 2ème sous-couche (croissance sur W, pas de croissance sur Cr). Notons également qu’à la surprise des auteurs (et à la notre), la croissance n’a pas lieu lorsque Ni est déposé directement sur Ti, alors que la littérature (et notre expérience en laboratoire) établit le couple Ti/Ni comme étant un couple catalytique.

Les croissances s’effectuant pour des températures comprises entre 500°C et 1000°C, il est très probable que l’activité du catalyseur soit fortement influencée par les phénomènes d’inter-diffusion voire de réactions entre les couches et les réactions thermodynamiques. Dans le cas de l’étude de Chalmers par exemple cela est très certainement le cas : le nickel et le silicium sont bien connus pour inter-diffuser (le siliciure de nickel est utilisé dans l’industrie microélectronique pour la formation de contacts).

En plus du concept de barrière que nous venons de discuter vient s’ajouter celui du mode de croissance évoqué auparavant, concernant la croissance par la base ou le sommet. Le choix du substrat pour la croissance est important et c’est pourquoi pour des conditions de croissance données il existe des « couples catalyseur/substrat » permettant la croissance de nanotubes. Nous pouvons citer à titre d’exemple quelques couples catalytiques du catalyseur Fe : $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$, SiO_2/Fe , Si/Fe . Ces 3 couples catalysent la croissance par la base et donnent des objets de petits diamètres (MWCNT et FWCNT) selon le procédé de croissance utilisé. Enfin, toujours à titre d’exemple, on peut citer quelques couples catalytiques pour les catalyseurs Ni et Co (liste non

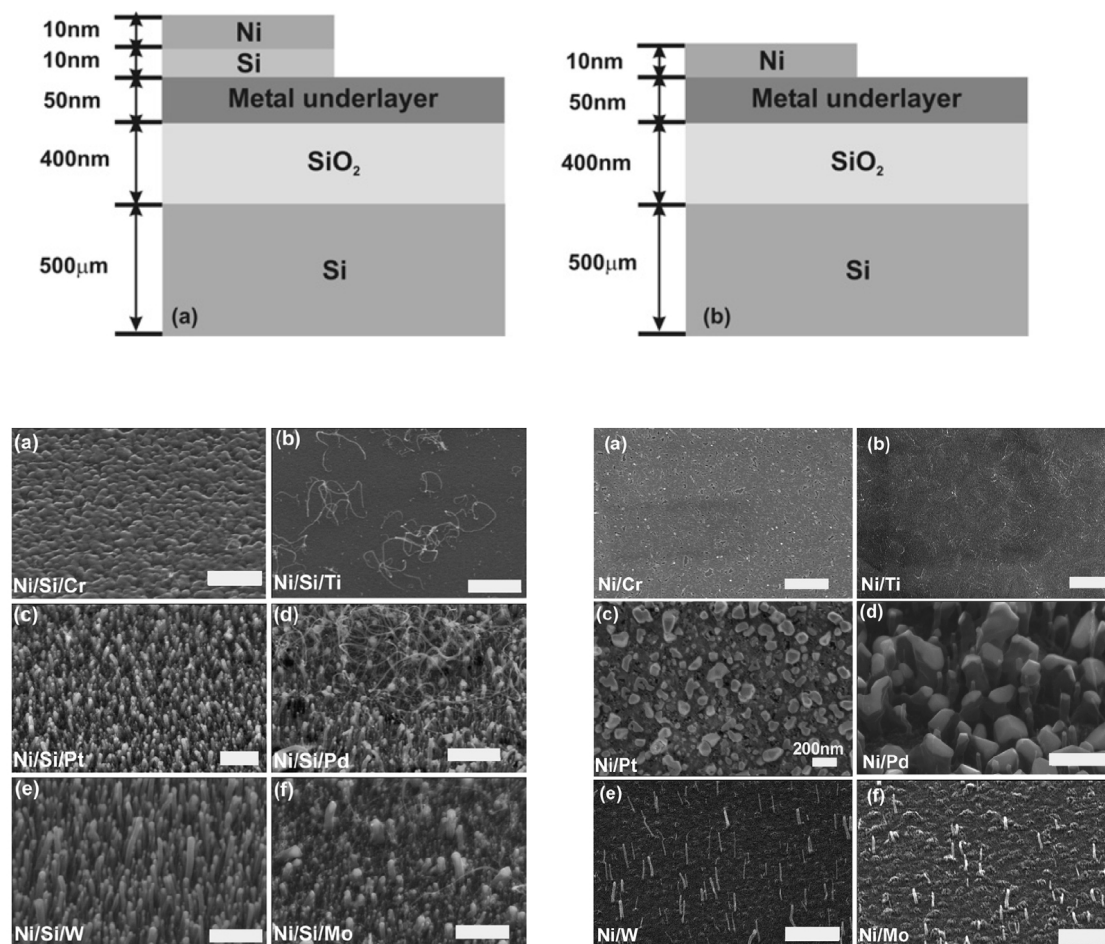


FIG. 2.4 – Influence sur la croissance de la présence ou non d’une couche de silicium entre le catalyseur et le substrat [113]. Échelle 1 μm (lorsque non précisée).

exhaustive) :

- pour le Ni : Ti/Ni, TiN/Ni, Ta/Ni, TaN/Ni,
- pour le Co : Mo/Co, Ti/Co, quartz/Co.

Les choix des systèmes catalytiques utilisés dans cette thèse sont liés à ces considérations, et à la volonté de réaliser des croissances sur des matériaux compatibles avec les technologies de la microélectronique.

2.2 Les réacteurs de croissance

2.2.1 Réacteur industriel PECVD Plassys

Le réacteur utilisé est un réacteur de la société PLASSYS de type CVD vertical à parois internes chaudes (fig. 2.5) développé au LITEN. Le milieu réactionnel est délimité par une cloche en quartz et un porte échantillon (sole) en graphite de 250 mm de diamètre.

Le chauffage est assuré par deux bobinages résistifs indépendants, l'un situé sous le porte échantillon et l'autre au-dessus. L'échange thermique est réalisé d'une part par rayonnement à travers une paroi en quartz (plaque sous le porte échantillon, cloche au-dessus) et d'autre part, éventuellement, par convection lorsque des gaz sont présents dans l'enceinte. Le confinement thermique est assuré par un ensemble de réflecteurs. Les parois externes du réacteur sont refroidies par un circuit d'eau. Des thermocouples permettent de connaître la température au niveau des éléments chauffants ainsi qu'à l'extérieur du milieu réactionnel. Un pyromètre infrarouge visant à travers un hublot renseigne, après calibration, sur la température du porte échantillon. La température de chaque élément chauffant est asservie au thermocouple qui lui est associé. La gamme de température accessible s'échelonne de la température ambiante jusqu'à 750°C.

Une pompe turbomoléculaire permet d'atteindre un vide résiduel dans le réacteur de 10^{-5} Pa et d'extraire les gaz en fonctionnement. Les gaz pénètrent dans la cloche en quartz par un orifice situé à son sommet et leur extraction s'effectue par un interstice entre la base de la cloche et un anneau entourant le porte échantillons. Six lignes de gaz indépendantes alimentent le réacteur. La pression, mesurée en entrée et en sortie par une jauge capacitive (baratron), est régulée par une vanne de laminage en sortie de réacteur asservie à la jauge capacitive de sortie. Les pressions de travail s'étalent de 1 Pa jusqu'à 60 Pa. La partie du réacteur supportant le porte échantillon (platine) peut être soit reliée électriquement à la masse, soit en être isolée par une résistance de 10 M Ω , soit encore être reliée à un générateur radio fréquence (RF).

Le porte échantillon est relié à la masse lorsqu'une croissance de type CVD est effectuée. Lorsque la platine du réacteur est connectée au générateur RF 13,56 MHz délivrant une puissance maximale de 500 W, il est possible d'allumer un plasma d'hydrogène dans le milieu réactionnel. Le plasma se localise en général au dessus du porte échantillon et dans le cheminée d'arrivée des gaz. Dans cette configuration, c'est le porte échantillon en graphite (sur lequel est disposé l'échantillon) qui constitue la source carbonée pour la croissance des nanofibres de carbone : l'action du plasma d'hydrogène sur le graphite génère des espèces carbonées gazeuses qui servent de précurseur à la croissance des structures carbonées.

Se font dans ce réacteur la croissance de nanofibres selon le mode PECVD que l'on vient de décrire, et la croissance des nanotubes sur les structures HGTS par le mode CVD.

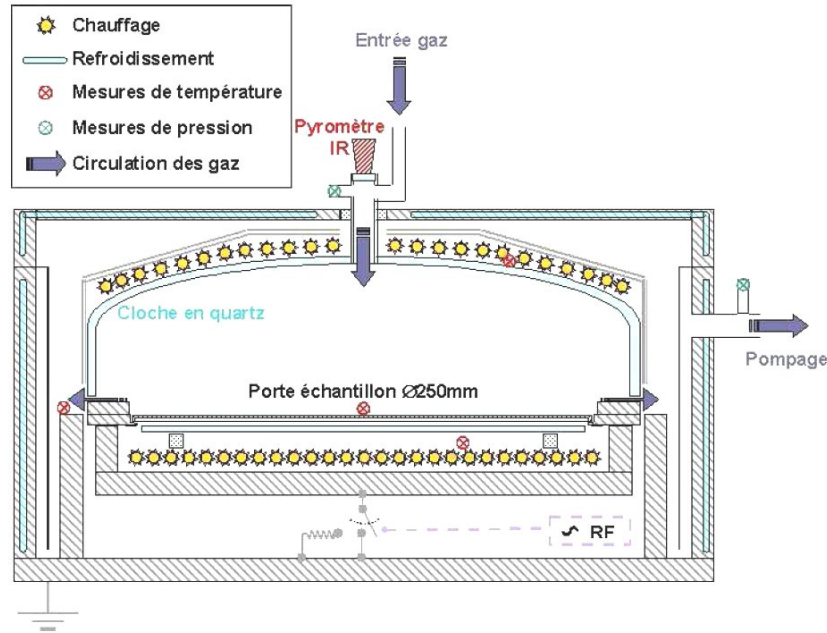


FIG. 2.5 – Schéma du réacteur industriel de croissance CVD et PECVD.

2.2.2 Réacteur ECR-PECVD

Ce réacteur de croissance, développé à l'INAC, est basé sur la croissance PECVD à 2,45 GHz aidée d'une résonance cyclotron des électrons (ECR). Le schéma de ce type de réacteur est présenté sur la figure 2.6.

L'injection d'une puissance micro-ondes à la fréquence de 2,45 GHz dans une chambre contenant un gaz à faible pression (quelques 10^{-1} Pa) située dans une structure magnétique adéquate produit l'ionisation de ce gaz en ions et électrons. La disposition de deux aimants permanents de part et d'autre de la chambre crée un profil de champ magnétique à gradient avec un minimum au niveau du plasma. Les trajectoires des électrons sont hélicoïdales, enroulées autour des lignes de champ (force de Laplace) avec une vitesse angulaire :

$$\omega_{ce} = \frac{eB}{m} \quad \text{fréquence de giration des électrons} \quad (2.1)$$

Si en plus de ce champ magnétique, on superpose une onde électromagnétique de pulsation ω_{MF} , la puissance absorbée par les électrons sera maximale lorsque $\omega_{ce} = \omega_{MF}$ correspondant à un champ magnétique de 0,0875 T pour une fréquence de l'onde injectée de 2,45 GHz. Au lieu de champ magnétique $B = B_r$, les électrons acquièrent de l'énergie cinétique, diffusent le long des lignes de champ magnétiques et oscillent dans la structure à champ minimum (miroir magnétique). Ces électrons produisent l'ionisation du gaz neutre injecté par collisions inélastiques en paires d'ions et électrons qui vont à leur tour être accélérés à la RCE et contribuer à l'ionisation du gaz. La résonance électronique cyclotron permet d'obtenir un taux d'ionisation du plasma élevé à faibles températures. Un très grand nombre d'espèces carbonées, chargées ou non, sont donc produites ce qui est favorable à la croissance à basse température de nanotubes mono-paroi. Pour diminuer le bombardement ionique du substrat, une grille métallique polarisée est placée avant la chambre de croissance. Elle permet aussi de limiter l'apport de carbone amorphe. Cette méthode

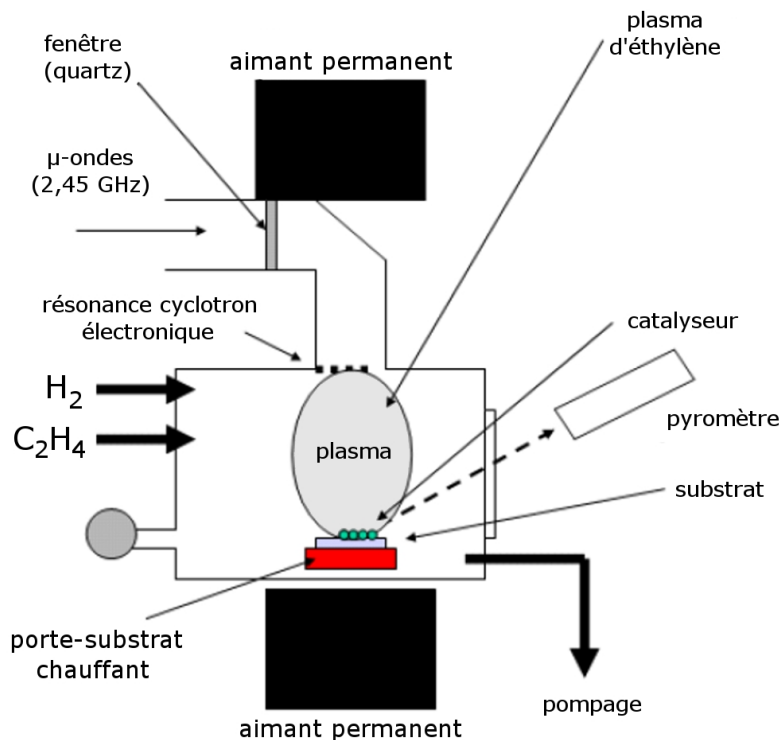


FIG. 2.6 – Schéma du réacteur à résonance électronique cyclotron (ECR-PECVD).

de croissance permet d'obtenir des nanotubes mono-paroi et multi-parois à basse température sur des échantillons de petite surface.

2.3 Dispositifs à nanofibres

2.3.1 Croissance

2.3.1.1 Croissance de nanofibres à partir du couple TiN/Ni

Le procédé de croissance RF-PECVD a historiquement été développé au laboratoire pour des applications de type émission de champ [114] et utilisé pour la croissance de nanofibres. Les substrats utilisés sont des plaquettes de silicium Si orienté (100) de 200 mm de diamètre sur lesquelles sont déposées une couche de Ti 40 nm qui joue le rôle de couche d'accroche, suivie d'une couche de TiN 60 nm jouant le rôle d'électrode métallique, et enfin d'une couche de catalyseur Ni 6 nm. Ces plaques sont clivées en échantillons carrés d'environ 2 cm de côté avant croissance des nanofibres.

L'originalité du procédé plasma utilisé ici vient du fait que le plasma utilisé n'aide pas à la dissociation des espèces carbonées, l'apport du carbone au niveau du catalyseur se faisant par bombardement de la sole en graphite constituant le porte-substrat. Le seul gaz en présence dans l'enceinte est l'hydrogène. Les principaux paramètres pour la croissance de nanofibres sont la puissance du plasma et le temps de croissance. Afin d'obtenir des objets assez longs pour pouvoir permettre une préparation ultérieure des échantillons, un compromis doit être trouvé

entre les deux paramètres. Plus la puissance du plasma est élevée, plus les nanofibres obtenues sont longues mais apparaissent également des phénomènes de gravure à la base des nanofibres. Ces phénomènes de gravure par les espèces ionisées du plasma sont accentués pour des temps de croissance longs [115]. Au vu de ces considérations, les conditions retenues pour la croissance sont un plasma de puissance 490 W pour 2 heures de croissance. Le procédé global est donc constitué des deux étapes suivantes :

- un pré-traitement du catalyseur par un recuit à 560°C sous atmosphère réductrice d'hydrogène H_2 pur (20 Pa, 100 sccm) durant 15 minutes, pour former les nanoparticules de Ni à partir du film mince déposé,
- une croissance par génération du plasma de puissance 490 W durant 2 heures avec les mêmes conditions opératoires, l'apport du carbone s'effectuant par bombardement de la sole en graphite.

La figure 2.7 représente un tapis de nanofibres obtenu selon les conditions opératoires mentionnées. On constate une forêt d'objets peu dense, avec une hauteur moyenne de l'ordre de 800 nm et un diamètre moyen de l'ordre de 80 nm. La croissance se fait par le sommet.

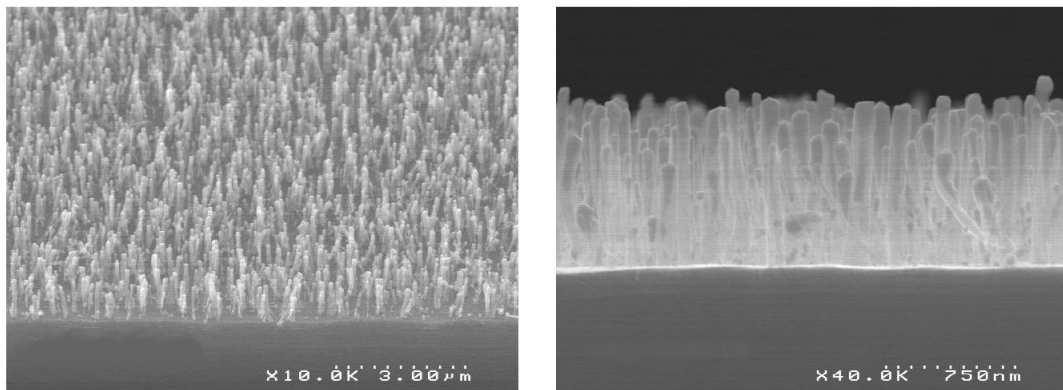


FIG. 2.7 – Images MEB d'un tapis de nanofibres de carbone

La structure interne de ces nanofibres a également été observée au microscope électronique à transmission haute résolution (MET-HR figure 2.8) : la structure est à mi-chemin entre le type « arêtes de poisson » (représentatif de l'empilement des feuillets) et le type « bambou » (canal central compartimenté).

L'inclinaison des cônes graphitiques est bien liée à la forme du catalyseur car les feuillets sont parallèles aux flancs de la goutte dans le cœur de la nanofibre. L'angle α (défini dans le chapitre I) est globalement compris entre 3° et 10°. La base des nanofibres est différente du cœur : on y trouve un empilement de feuillets graphitiques parallèles à la surface (α vaut 90°). Si l'on définit h comme étant la hauteur de cet empilement, et d le diamètre de la fibre, on estime (à partir d'images MET) le ratio h/d égal à 3/5. L'empilement de ces feuillets a une hauteur d'environ 50 nm. Il est attendu que ces feuillets jouent un rôle majeur dans les mécanismes de conduction électronique. La figure 2.9 représente de façon schématique cette inclinaison des feuillets au sein de la nanofibre.

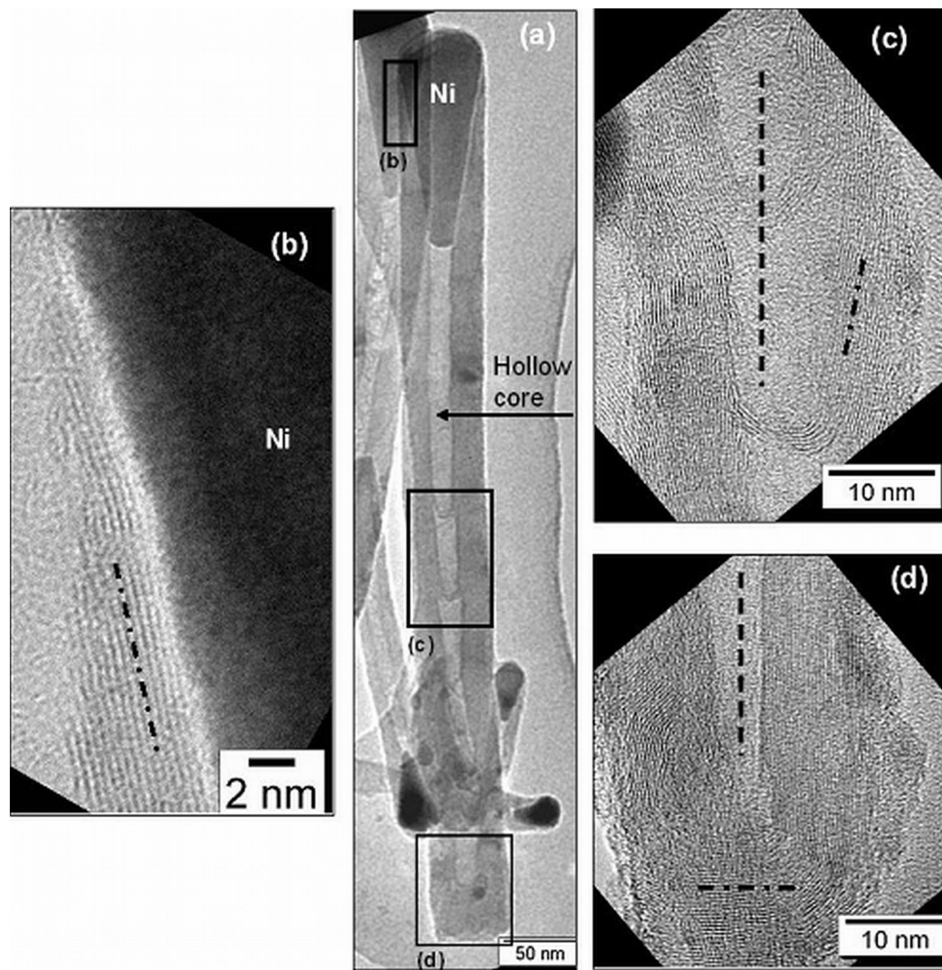


FIG. 2.8 – Images MET en haute résolution d’une nanofibre de carbone (a). Les plans de graphène s’alignent parallèlement au flanc de la goutte (b), et suivent cette inclinaison dans le cœur de la fibre (c). Le pied de la nanofibre est constitué de feuillets graphitiques empilés parallèlement à la surface (d).

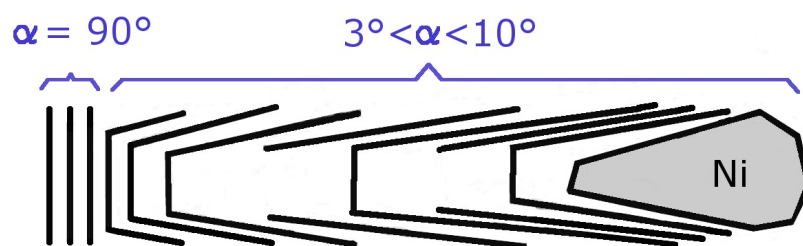


FIG. 2.9 – Représentation schématique des différentes inclinaisons des feuillets graphitiques au sein de la nanofibre : l'angle α vaut 90° au pied et est compris entre 3° et 10° au sein de la nanofibre.

2.3.1.2 Croissance sur différents métaux d'électrodes

Bien que la croissance de nanofibres puisse se faire sur d'autres couches que TiN, et notamment sur Ti et Al, peu de croissances ont été réalisées sur ces couches : une panne majeure intervenue sur le réacteur de croissance a provoqué la perte du procédé de croissance de nanofibres. Néanmoins, nous avons observé sur les échantillons obtenus que la croissance sur Ti donne le même genre de croissance que sur TiN (figure 2.7). En revanche on observe sur Al que la croissance n'est pas homogène sur tout l'échantillon, il se forme localement des “cloques” qui ne permettent pas la préparation de l'échantillon à posteriori. Cela est attribué à une mauvaise tenue de la couche d'Al à la température de croissance : la température de fusion de l'aluminium massif est de 660°C , elle doit être probablement plus basse lorsque Al se présente sous la forme d'une couche nanométrique (plus proche de la température de croissance de 560°C). Cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée.

Dans la suite seuls des échantillons préparés à partir de l'empilement TiN / Ni sont traités.

2.3.2 Préparation des dispositifs

La méthode choisie pour caractériser les nanofibres est le microscope à force atomique à détection de courant (Current Sensing Atomic Force Microscopy CS-AFM) : l'idée est de venir placer la pointe au sommet des nanofibres et de mesurer le courant circulant entre pointe AFM et substrat, à travers les nanofibres soumises à une différence de potentiel. Afin de pouvoir les caractériser par AFM, il faut assurer une tenue mécanique des nanofibres lors du test électrique : si les nanofibres ne sont pas maintenues dans une matrice alors elles « fléchiraient » lors du balayage avec la pointe. Il faut également isoler le substrat de la pointe afin de ne mesurer que les nanofibres lors du balayage et éviter que la pointe AFM n'entre en contact avec le substrat. Le dépôt d'une silice SiO_2 jouant le rôle de matrice solide isolante s'impose donc. La figure 2.10 illustre le procédé de préparation que nous avons utilisé.

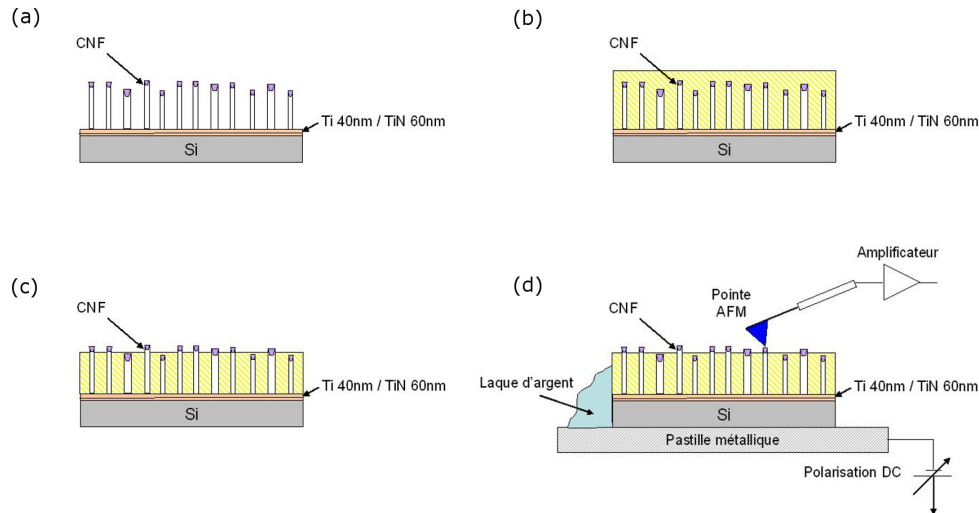


FIG. 2.10 – Étapes de préparation de l'échantillon : après croissance (a), le réseau de CNFs est imprégné par une matrice SiO_2 (b), étape suivie d'une gravure pour libérer le sommet des CNFs (c). Le contact en face arrière est pris par les flancs de l'échantillon, qui est prêt à être testé (d).

2.3.2.1 Dépôt de SiO_2

Deux techniques de dépôt sont possibles au laboratoire pour le dépôt de SiO_2 : dépôt RF-PECVD ou dépôt par voie sol-gel.

2.3.2.1.1 Dépôt PECVD Le précurseur utilisé pour le dépôt RF-PECVD est du hexaméthylidisiloxane $\text{O}-(\text{Si}-(\text{CH}_3)_3)_2$ (HMDSO). Le dépôt s'effectue à une pression de 50 Pa pendant 3 minutes et pour une puissance de plasma 800 W. Les résultats du dépôt sont illustrés sur la figure 2.11a. On constate que le dépôt se forme à la surface du tapis de nanotubes : la silice vient enrober à priori l'intégralité de la fibre et forme un film continu en surface d'approximativement 800 nm d'épaisseur. La silice ne « remplit » pas complètement le tapis de CNF pour parvenir à la couche de TiN, le dépôt n'est donc pas conforme.

2.3.2.1.2 Dépôt sol-gel Le dépôt par voie sol-gel est effectué à partir d'une silice liquide commerciale (marque Honeywell), de la famille des polymères méthylsiloxanes. Un volume donné de la silice est déposé à la tournette sur l'échantillon, et la réticulation se fait par une étape de recuit sur plaque chauffante. Il est possible d'ajuster l'épaisseur de la couche déposée en faisant varier la vitesse de rotation de la tournette. La figure 2.11 (b à d) illustre les résultats des dépôts obtenus pour 3 vitesses de rotation différentes. Les épaisseurs déposées sur un échantillon plan sont résumées dans le tableau 2.1.

Les épaisseurs mentionnées dans le tableau sont dépendantes de la densité du tapis de nanofibres, c'est pourquoi les valeurs données sont des approximations. La vitesse de dépôt doit être à minima de 3000 tours/min pour l'obtention d'un film continu homogène, en-dessous de cette vitesse le film déposé se « craquelle ». Le premier avantage de cette technique de dépôt

Vitesse (tours/min)	1000	2000	3000	4000
Épaisseur approximative (nm)	1900	1000	900	700
Aspect du film	craquelé	trous en surface	homogène	homogène

TAB. 2.1 – Épaisseur et aspect du film déposé en fonction de la vitesse de rotation sur un échantillon avec tapis de nanofibres de carbone.

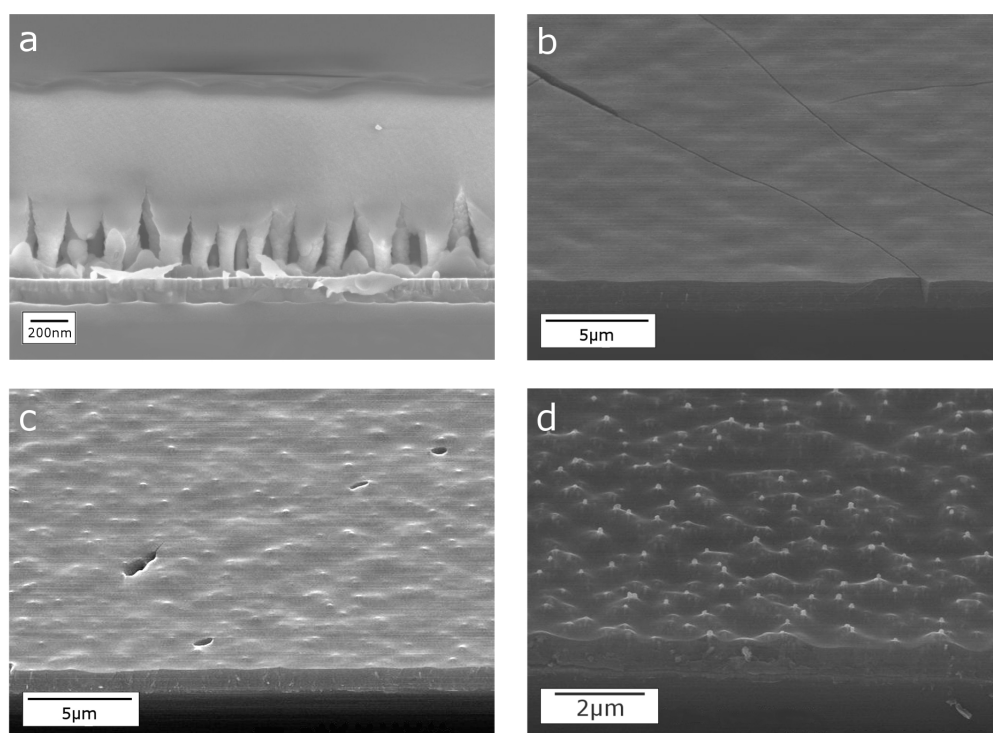


FIG. 2.11 – Dépôt de SiO_2 par PECVD (a) et à la tournette par voie sol-gel (b,c,d) pour des vitesses de rotation de (c) 1000 tours/min, (d) 2000 tours/min et (e) 4000 tours/min.

est une bonne imprégnation du SiO_2 dans le tapis de nanofibres. Ainsi pour une vitesse de 4000 tours/min il est possible « d'engluer » le tapis et de laisser émerger le sommet des nanofibres, d'où son deuxième avantage : libérer le sommet par une légère gravure chimique du SiO_2 . Enfin la technique de dépôt sol-gel est facile et rapide à mettre en œuvre. Pour ces raisons cette voie est privilégiée à la voie PECVD.

2.3.2.2 Gravure chimique

Le dépôt de SiO_2 étant réalisé, il faut maintenant s'assurer que lors de la mesure la pointe AFM soit directement en contact avec le sommet de la nanofibre, c'est-à-dire s'affranchir d'une éventuelle couche résiduelle de SiO_2 déposée en surface. Les gravures par voie sèche et voie humide ont donc été testées.

2.3.2.2.1 Gravure par voie sèche

La gravure sèche s'effectue par plasma dans un bâti de gravure ionique réactive (NE110 de la société Nextral). La gravure ionique réactive conjugue les effets de la gravure chimique (les espèces présentes dans le plasma sont réactives par rapport au matériau que l'on souhaite graver) et de la gravure mécanique (bombardement de l'échantillon), permettant une gravure directionnelle sélective. Les gaz utilisés pour la gravure du SiO_2 sont l'hexafluorure de soufre SF_6 et du trifluorométhane CHF_3 . Afin d'obtenir des vitesses de gravure de l'ordre de la cinquantaine de nanomètres par minute, les conditions opératoires utilisées sont : une puissance de plasma de 15 W, une pression dans l'enceinte à 6,5 Pa et des débits en SF_6 et CHF_3 respectivement de 2 sccm et 20 sccm. Plusieurs essais de gravure ont été menés sur différents échantillons (fig. 2.12) sur lesquels la silice a été déposée pour une vitesse de 3000 tours/min.

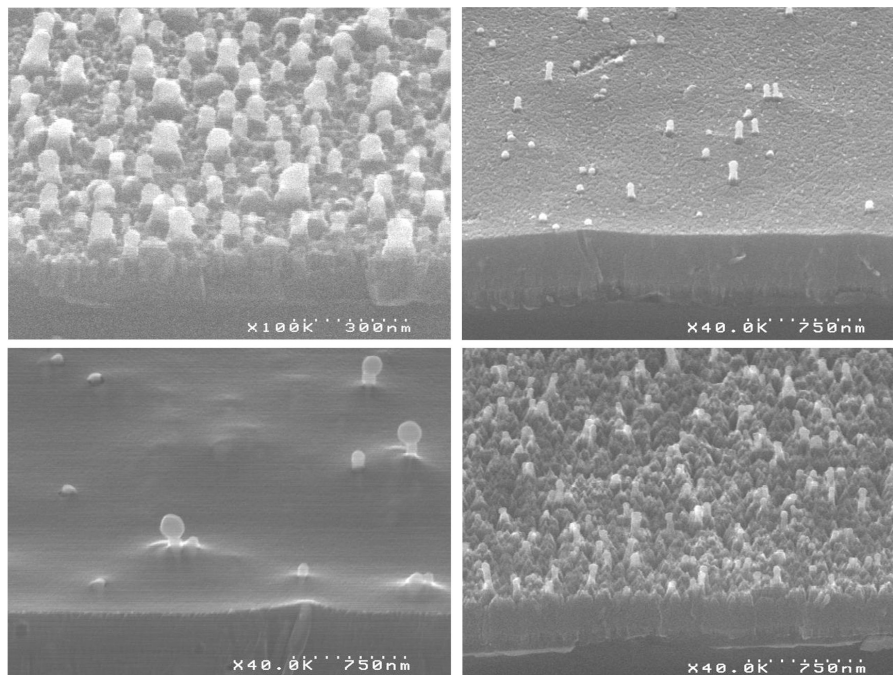


FIG. 2.12 – Gravure ionique réactive sur 4 échantillons différents après dépôt sol-gel (3000 tours/min) pour des mêmes conditions de pression, puissance et débit de gaz (seule la durée diffère sensiblement d'un échantillon à un autre).

On constate premièrement que la gravure n'est pas reproductible d'un échantillon à l'autre : la surface de l'échantillon semble soit lisse (2.12 c), soit très rugueuse (2.12 a et d), présentant de nombreuses aspérités en surface. Le risque que présente une surface très rugueuse est de fortement endommager la pointe de l'AFM lors du balayage de l'échantillon. De plus une coque de SiO_2 reste présente sur le sommet de certaines nanofibres après gravure, ce qui est précisément ce que l'on cherche à éviter. Pour ces raisons la gravure par voie sèche ne semble pas la solution à adopter.

2.3.2.2.2 Gravure par voie humide

La gravure par voie humide s'effectue dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique HF. De même que pour la gravure sèche, on souhaite obtenir des vitesses de gravure de l'ordre de

la cinquantaine de nanomètres par minute, pour cela une dilution est effectuée à partir d'une solution commerciale HF concentrée à 12% dans le rapport 1 :20. Le temps de gravure est ensuite adapté en fonction de la vitesse de rotation utilisée pour le dépôt du SiO_2 : lorsque la silice a été déposée à 4000 tours/min, le temps de gravure est fixé à 30 secondes. Les observations faites par MEB montrent que le procédé est bien reproductible : obtention systématique d'une surface lisse avec la formation d'un ménisque de SiO_2 autour de la fibre. Il semble également qu'il n'y ait pas de SiO_2 au sommet de la goutte de nickel (pas de formation d'une coque comme pour la gravure sèche). Une cliché MEB de l'échantillon après gravure par voie humide est représenté en figure 2.13.

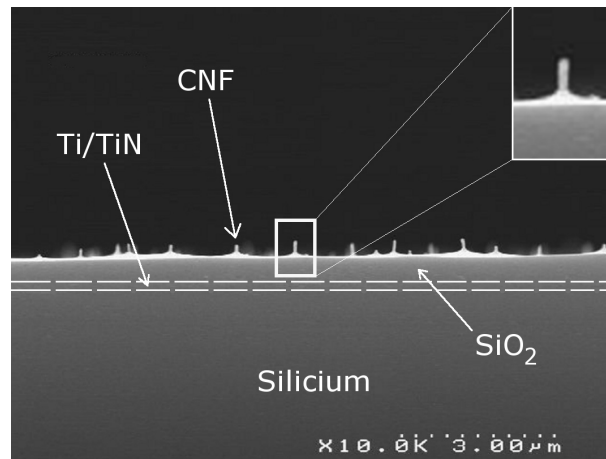


FIG. 2.13 – Cliché MEB en coupe de l'échantillon après gravure HF. La formation du ménisque de silice autour de la nanofibre est clairement visible dans l'encadré.

La gravure par voie humide est donc privilégiée par rapport à la gravure par voie sèche.

2.3.2.3 Contact en face arrière

Il reste maintenant à prendre le contact en face arrière pour la mesure électrique. Les plaques de silicium n'étant pas fortement dopées (non dégénérées) et par conséquent résistives, on choisit de prendre le contact directement sur la couche de TiN. Pour cela l'échantillon est collé sur une pastille métallique avec de la laque d'argent, comme expliqué sur la figure 2.10d. Par ailleurs il est attendu que le contact entre la couche de TiN et la laque d'argent soit de bonne qualité : l'oxyde natif du nitrure de titane probablement présent sur les flancs de la couche est sensible à l'acide fluorhydrique HF, donc enlevé lors de l'étape de gravure.

2.4 Dispositifs à nanotubes

Le point commun entre les deux structures que nous allons présenter est que le silicium constitue la couche de support du catalyseur. En effet, le fer, déposé en agrégats (dans un cas) ou couches de l'ordre du nanomètre (dans l'autre cas), catalyse la croissance des nanotubes sur quelques matériaux seulement. Dans l'optique d'intégration des nanotubes dans la filière micro-électronique, le choix du silicium s'est donc imposé. Dans les deux structures présentées ici, la

volonté commune est l'obtention de nanotubes idéalement mono-paroi.

Pour chacune des structures que nous allons exposer nous décrirons le procédé de croissance et les résultats obtenus en échantillon pleine couche, puis les résultats d'intégration sur les structures.

2.4.1 Structures transistor

Les structures ont été conçues afin d'obtenir après croissance des transistors à nanotubes déposés *in-situ*. L'intérêt du transistor est la modulation des hauteurs de barrière Schottky aux interfaces pour les nanotubes semi-conducteurs. Les nanotubes doivent s'auto-connecter entre 2 plots de silicium, eux-mêmes déposés sur des électrodes de nitrure de titane (la structure sera décrite plus loin). Ces travaux sont réalisés en collaboration avec l'INAC où ont été dessinés les dispositifs et réalisées les croissances.

2.4.1.1 Croissance

Le dépôt de catalyseur et la croissance sont effectuées successivement dans deux réacteurs ECR-PECVD. Il existe deux séries d'échantillons se distinguant par l'état d'oxydation du catalyseur lorsqu'il est déposé : Fe_2O_3 et Fe. Les conditions de dépôt du catalyseur sont les suivantes.

- oxyde de Fe : un plasma O_2 pur, de puissance 300 W est généré à froid dans l'enceinte à une pression de $4 \cdot 10^{-2}$ Pa. Les espèces chargées présentes dans le plasma (O^+ et O^{2+}) viennent pulvériser la cible de Fe polarisée à -400 V. Un oxyde de fer Fe_2O_3 (stoechiométrie confirmée par diffraction des rayons X) se forme, et vient se déposer sur le substrat placé à 6 cm de la cible de Fe.
- Fe : les conditions de dépôt sont quasiment les mêmes que pour le dépôt d'oxyde de Fe, les différences sont que le plasma est généré à partir d'Ar et que la cible de Fe est polarisée à -300 V.

Le dépôt du catalyseur est réalisé sur des grilles MET en Mo sur lesquels on a préalablement déposé 50 à 80 nm de Si. Le dépôt de Si relativement épais sur les grilles MET est réalisé afin de se trouver dans un système le plus proche possible du système transistor (la couche de Si est volontairement épaisse pour éviter l'influence éventuelle du Mo sur la croissance).

La croissance est ensuite effectuée dans le réacteur décrit sur la figure 2.6. Après mise sous vide du réacteur (vide résiduel de 10^{-4} Pa), le réacteur est porté à la température de 500°C. Un pre-traitement de l'échantillon est effectué par un plasma H_2 pendant 6 minutes. La température du réacteur est ensuite portée à 600°C, et un plasma d'éthylène est généré pendant 6 à 10 minutes, à une pression comprise entre 2 et $3 \cdot 10^{-1}$ Pa. Les résultats de croissance sur les grilles MET sont présentés dans la figure 2.14.

Le diamètre des nanotubes obtenus se situe essentiellement dans la gamme 0,7–1,8 nm, avec un diamètre moyen constaté de 1 nm. Selon la "quantité" de catalyseur déposé, les nanotubes ont tendance à s'organiser différemment : lorsque le dépôt de catalyseur est faible les nanotubes sont isolés alors qu'une plus forte quantité de catalyseur tend à obtenir après croissance des nanotubes organisés en faisceaux, comme nous pouvons l'observer sur l'image 2 de la figure 2.14.

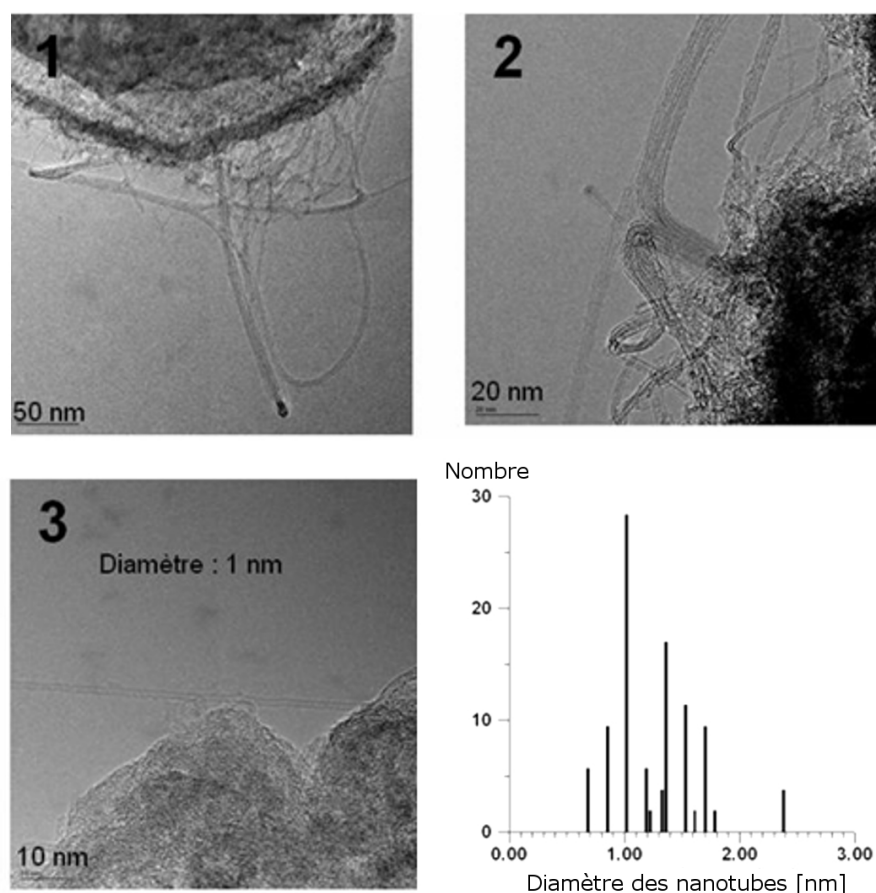


FIG. 2.14 – Images MET représentant des faisceaux de nanotubes (1-2) et un nanotube individuel (3). Le graphique donne la distribution en diamètre mesurée par MET sur une population de nanotubes.

2.4.1.2 Description des structures

2.4.1.2.1 Géométrie et effet de champ Ces structures ont été fabriquées sur des plaques de silicium de 200 mm au CEA-LETI. Les échantillons, clivés à partir de ces plaques, comptent 4 structures caractérisables. Chaque structure (A1, A2, A3 et A4) possède à minima 2 électrodes (E1 et E2) en TiN sur lesquelles sont déposés par LPCVD (*Low Pressure CVD*, CVD à basse pression) des plots de silicium polycristallin très fortement dopés (dégénérés de type *N*, entre 200 et 300 nm de diamètre pour une hauteur de 100 nm). La différence entre les structures vient du nombre d'électrodes : la structure A2 compte une électrode latérale supplémentaire (E3) en TiN, et les structures A3 et A4 (identiques) comptent deux électrodes latérales supplémentaires en TiN (E3 et E4), devant jouer le rôle d'électrodes de grille latérales. A noter que les électrodes de TiN ont des dimensions millimétriques. Les structures A5 sont des structures utilisées pour l'observation MEB, constituées de plots de silicium (aux mêmes dimensions que ceux déposés sur les structures A1, A2, A3 et A4) disposés de façon régulière sur une couche de TiN.

Ces structures ont été réalisées sur une couche de SiO_2 de 300 nm d'épaisseur réalisée par oxydation thermique, elle-même déposée sur substrat Si faiblement dopé, pouvant jouer le rôle de grille en face arrière. Le schéma d'un échantillon, ainsi que des images MEB associées à chaque

type de structure (A1 à A4), sont présentés sur la figure 2.15.

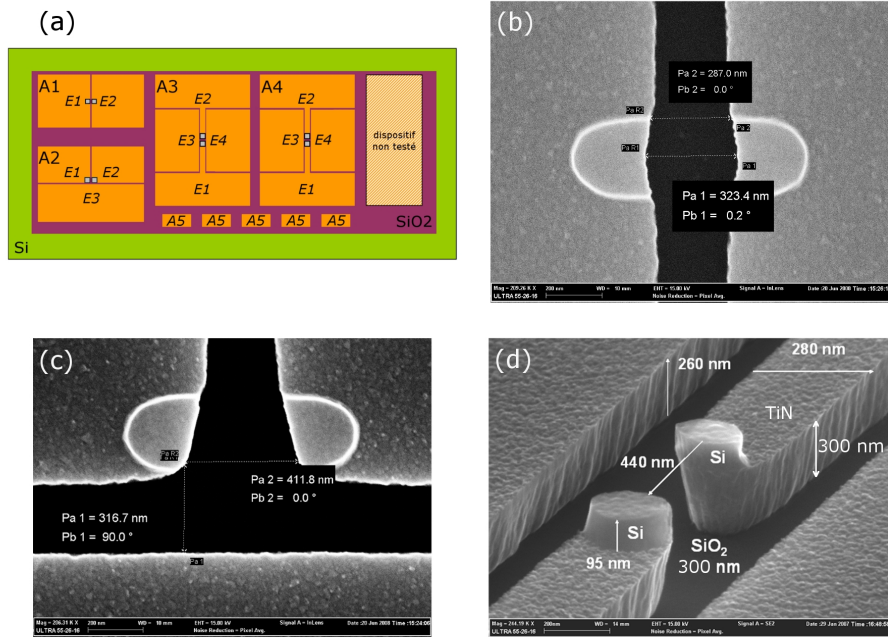


FIG. 2.15 – (a) Schéma d'un échantillon contenant les structures transistor. Quatre dispositifs sont caractérisables, avec un nombre variable d'électrodes. Les carrés gris représentent les plots de silicium sur lesquels s'effectue la croissance. Le schéma n'est pas à l'échelle (les électrodes E1, E2, E3 et E4 sont millimétriques alors que les plots de silicium font 300 nm de côté). (b,c,d) Images MEB des dispositifs A1, A2 et A3 (ou A4) localisées sur les zones d'intérêt.

Les effets de champ (potentiel effectif ressenti entre les plots de Si) sont calculés pour chaque type de structure, en appliquant un potentiel de 20 V sur les grilles. Les plots de Si sont fixés à un potentiel de 0 V. Les côtes prises sur les dimensions des plots de silicium et les espaces inter-électrodes sont des valeurs moyennes observées. Les résultats détaillés sont présentés en annexe A. Pour la structure A1, l'application d'un potentiel de 40 V au niveau du substrat donne un potentiel ressenti entre les plots de silicium (à l'endroit où sont attendus les nanotubes) de l'ordre de 2 V. Lorsqu'on passe sur le dispositif de type A2, en polarisant l'électrode de grille latérale à 20 V et en mettant à la masse le substrat, le potentiel ressenti entre les électrodes est compris entre 2 et 4,5 V. Pour les structures A3 et A4, lorsque les électrodes latérales sont polarisées à 20 V le potentiel entre les plots se situe entre 4,5 et 7 V. Les potentiels ressentis entre les plots de Si sont donc théoriquement suffisants pour l'observation d'un effet de champ sur les structures A2, A3 et A4, mais inférieurs à ceux généralement appliqués dans la littérature (comme montré dans l'annexe A).

2.4.1.2.2 Croissance sur les structures Au vu des structures, les dépôts de catalyseur sur les structures ont été réalisées en inclinant légèrement l'échantillon de façon à déposer le catalyseur sur les flancs des plots de silicium. La figure 2.16 montrent les résultats de croissances obtenues.

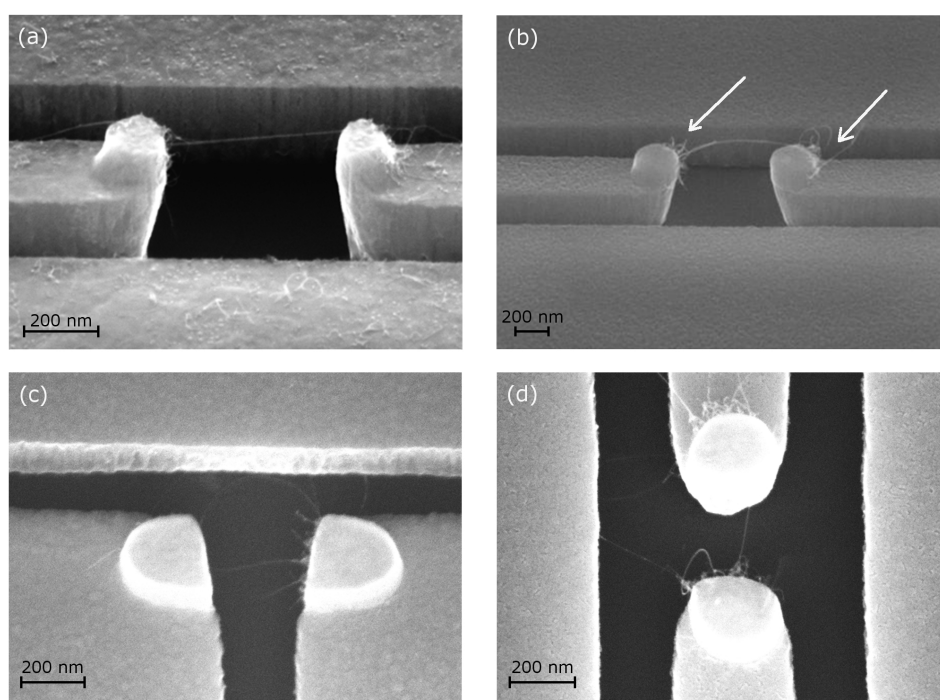


FIG. 2.16 – Images MEB représentant les dispositifs après croissances : le pontage se fait entre plots de silicium, avec regroupement des nanotubes en faisceaux (a,b), mais parfois aussi avec le TiN (c) ou les électrodes latérales (d). La croissance n'a lieu que sur certains flancs des plots, mettant en évidence la localisation du dépôt de catalyseur sur les flancs des plots est visible (flèches (b)). La croissance est peu ou non catalysée sur TiN. Le catalyseur est l'oxyde de fer.

Les clichés MEB montrent que comme sur les grilles MET, les nanotubes semblent se regrouper en faisceau. Les nanotubes contactent de façon assez rectiligne les 2 électrodes. On peut donc espérer que d'un point de vue électrique le transport au sein du nanotube ne sera pas trop affecté par la courbure des nanotubes. On peut observer que la croissance est bien initiée sur les flancs des plots de silicium et qu'elle n'a pas lieu sur TiN : le couple TiN/ Fe_2O_3 (agrégats) ne constitue pas un système catalytique. Il est important de noter que du fait que le catalyseur est déposé sous incidence, le catalyseur ne se retrouve que sur certains flancs du plot de silicium et la croissance ne s'effectue par conséquent que sur certains flancs également (mis en évidence sur la figure par les flèches blanches). Le dépôt du catalyseur se fait de façon très directionnelle. On peut enfin noter que les croissances ne pontent pas exclusivement entre plots de Si, un nanotube peut également venir ponter sur l'électrode de TiN située sous le plot de silicium, ou encore sur les électrodes latérales servant de grilles, ce qui constitue un problème pour l'adressage de l'effet de champ par ces électrodes (il a été tenté de pallier à ce problème en déposant sélectivement un oxyde Ta_2O_5 sur les électrodes de TiN, tout en essayant de garder les flancs de silicium libres de tout dépôt mais les essais ont été infructueux). Nous avons également remarqué que les nanotubes semblent parfois reposer de part et d'autre sur les électrodes de TiN : même si la croissance ne peut avoir lieu que sur les plots de silicium, le nanotube peut auparavant "ramper" sur l'électrode de TiN avant d'aller contacter une autre électrode. Ce point est important à noter car il peut être déterminant dans la qualité du contact. Ces observations nous amènent à distinguer 3 types de contact :

- le nanotube poussant sur Si où il y a eu dépôt de catalyseur, la qualité du contact y est peut être régie par les étapes du procédé de croissance et la présence de Fe. Nous dirons qu'un nanotube contactant sur ces régions a un contact de type "Si-cata".
- le nanotube contacte son autre extrémité soit sur Si, soit sur TiN. Lorsque le nanotube contacte le plot de Si sur la contre-électrode, il se peut qu'il contacte la zone où le dépôt de catalyseur n'a pas eu lieu : le contact sera dit de type "Si-libre". Lorsque le nanotube contacte une électrode en TiN, le contact sera simplement dit de type "TiN".

La figure 2.17 permet de résumer les différentes possibilités de contact que peut former un nanotube à chacune de ses extrémités.

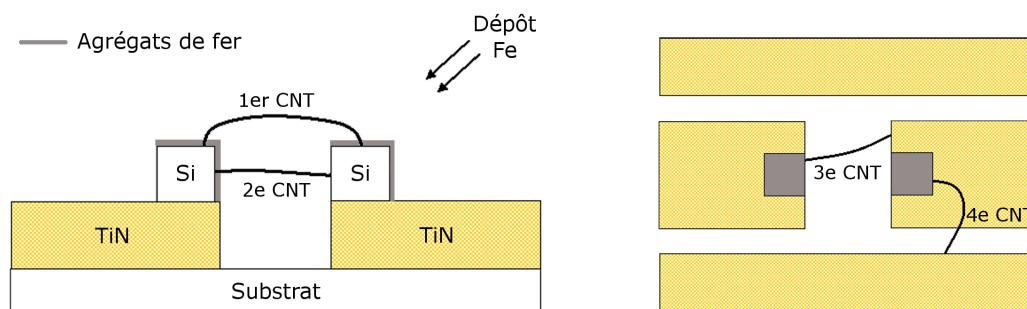


FIG. 2.17 – Représentation en coupe (gauche) et vue de dessus (droite) du dispositif, et des 4 possibilités de formation de contacts.

Le premier nanotube de la figure (1er CNT sur la figure) contacte des deux côtés les zones

catalytiques (fer déposé + croissance) : les contacts formés par le nanotube seront de type Si-cata/Si-cata. Le deuxième nanotube (2ème CNT) vient contacter également le plot de silicium mais dans une zone qui n'a pas vu de catalyseur : les contacts sont de type Si-cata/Si-libre. Le troisième nanotube (3ème CNT) contacte sa deuxième extrémité sur TiN, il sera donc de type Si-cata/TiN et enfin le dernier type (4ème CNT) est le cas particulier où le nanotube repose sur TiN tout en contactant le plot de silicium. Cette dernière configuration est intéressante car on ne peut pas à priori savoir comment va se comporter ce contact, c'est-à-dire quel chemin de conduction sera privilégié (plot de Si ou électrode de TiN).

Nous n'avons pas parlé du rôle possible des agrégats de fer déposés sur TiN sur la qualité d'un contact de type TiN. Sans entrer dans les détails, une analyse XPEEM (X-ray PhotoElectron Emission Spectroscopy) nous a permis de constater qu'après procédé le fer déposé sur TiN n'était pas détectable (concentration atomique inférieure à 1%), permettant de postuler qu'il n'impacte pas ou peu sur la qualité des contacts formés sur TiN.

2.4.2 Structures HGTS (Horizontal Growth Test Structure) et unités de tests (TU)

Les structures utilisées ici ont été dessinées et réalisées dans le cadre du projet européen CarbOnChip. Les structures ont été réalisées chez INTEL Ireland, le dépôt de catalyseur a été effectué au LITEN et la croissance a été réalisée au laboratoire. Le but du projet CarbOnChip étant d'évaluer le potentiel d'une technologie à nanotubes intégrée à une technologie basée sur le silicium, les structures se prêtent bien à l'étude du contact électrique. Nous verrons que les procédés de croissance ont été définis de façon à obtenir une densité élevée d'objets de petits diamètres. L'intérêt de ces structures se situe à ce niveau : pouvoir potentiellement obtenir un grand nombre de nanotubes en parallèle entre les électrodes afin d'extraire une caractéristique moyennée sur plusieurs nanotubes.

2.4.2.1 Croissance

Le catalyseur utilisé est du Fe déposé par évaporation sous faisceau ionique (IBS : Ion Beam Sputtering) sous forme de couche continue d'épaisseur 1 nm, sur un échantillon de Si monocristallin. Avant dépôt du catalyseur un nettoyage de l'échantillon par voie humide est effectué, afin d'enlever l'oxyde natif présent sur le silicium. La croissance est ensuite effectuée dans le réacteur CVD présenté en figure 2.5.

Le procédé de croissance a été amené à évoluer durant cette thèse afin d'obtenir une croissance de nanotubes essentiellement mono-paroi, en particulier ce qui concerne les aspects puissances de plasmas utilisés et concentrations de gaz utilisés. Néanmoins les étapes restent les mêmes, à savoir :

- plasma de préparation sous air pendant 30 minutes,
- montée en température sous H_2 jusqu'à la température de croissance T_C (comprise entre $680^\circ C$ et $750^\circ C$),
- mise en forme du catalyseur sous H_2 pendant 20 minutes à T_C ,
- croissance durant 20 minutes sous un mélange C_2H_2 / He / H_2 sous 40 Pa pendant 60 minutes à T_C .

L'étape de préparation du catalyseur fait appel à un procédé plasma effectué sous une atmosphère contenant de l'oxygène (air) : il est apparu que cette étape était nécessaire pour obtenir des croissances par la base, et donc des objets de petits diamètres (SWCNT et DWCNT). L'étape de plasma permet l'oxydation totale du film de catalyseur, alors que la montée sous H_2 permet une réduction partielle de celui-ci (on ne cherche pas à réduire totalement le catalyseur) tout en le mettant en forme (nano-particules) avant croissance. Le but recherché est d'obtenir un état d'oxydation du catalyseur "intermédiaire" mais contrôlé de façon à permettre la croissance par la base de façon reproductible.

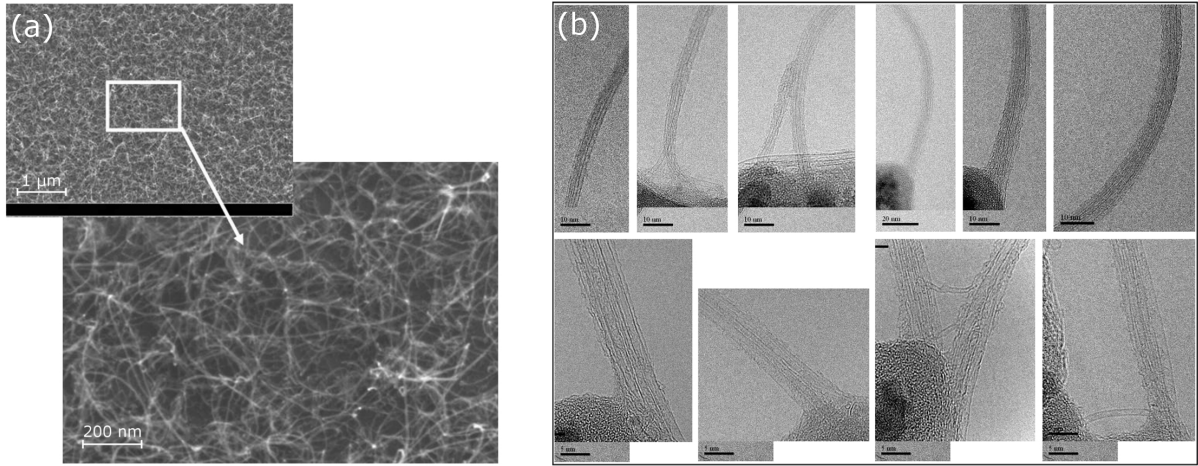


FIG. 2.18 – (a) Images MEB d'une croissance de nanotubes en pleine couche sur substrat Si mono-cristallin désoxydé. (b) Images MET mettant en évidence l'organisation des nanotubes mono-paroi en petits faisceaux.

Une caractérisation fine des objets a été effectuée par MEB et MET (fig. 2.18). Les croissances se font par la base pour chaque cas et donnent des nanotubes mono-paroi isolés ou s'assemblant en petits fagots, et des nanotubes à quelques parois. Le diamètre des nanotubes se situe dans la gamme 0,8 – 1,3 nm, déterminé à partir des observations MET. Des nanotubes de type FWCNT ont également été observés, en densité faible devant celle des nanotubes mono-paroi.

La caractérisation par spectrométrie Raman est également effectuée sur les échantillons. Un laser est focalisé sur la surface à analyser à l'aide d'un microscope optique. Après absorption des photons par le matériau, ceux-ci sont ré-émis avec une énergie inférieure ou supérieure à celle des photons incidents. Le spectre obtenu donne des informations sur la fréquence des phonons ayant interagi avec la lumière incidente. Cette technique de caractérisation permet notamment d'identifier les différentes formes du carbone solide telles le diamant, le graphite, le carbone amorphe et les nanotubes. Dans le cas des nanotubes, la spectrométrie Raman entre l'énergie incidente du laser et une transition électronique d'un nanotube donne lieu à une amplification de l'intensité des modes de vibration (Radial Breathing Mode RBM) qui renseignent sur le diamètre des nanotubes ($d \propto \frac{1}{\omega_{RBM}}$ où ω_{RBM} est le nombre d'onde du mode RBM) et leur nature semiconductrice ou métallique.

Les spectres présentés (fig. 2.19) mettent en évidence deux domaines de nombre d'onde : le

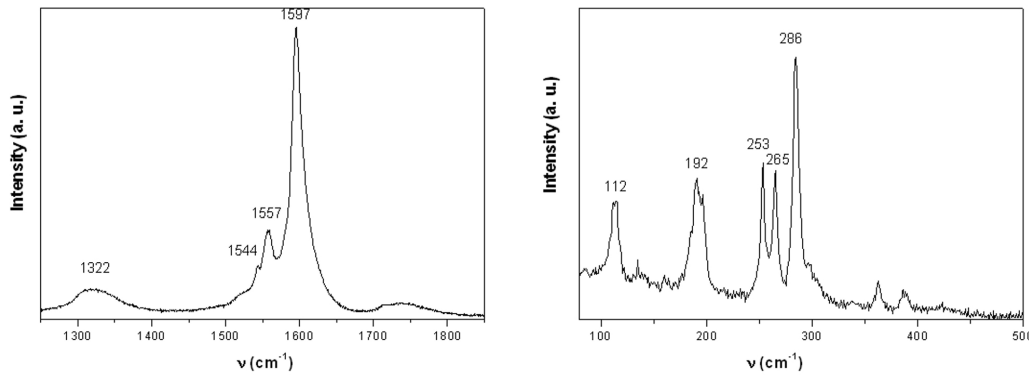


FIG. 2.19 – Spectres Raman enregistrés sur un échantillon de nanotubes (longueur d’onde du laser $\lambda = 633$ nm) Les pics aux nombres d’onde élevés renseignent sur la nature et la cristallinité du matériau, alors que les modes RBM renseignent sur les diamètres de nanotubes.

premier s’étalant entre 1300 et 1700 cm^{-1} et le deuxième aux plus basses valeurs de nombre d’onde, inférieures à 400 cm^{-1} . Les pics observés pour les valeurs de l’ordre de $1550\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ marquent la présence de nanotubes mono-paroi ou bi-parois. La présence d’un pic de faible intensité autour de 1320 cm^{-1} révèle une bonne cristallinité des nanotubes obtenus et la présence faible de carbone amorphe. Pour les nombres d’onde plus faibles, les pics observés correspondent aux modes RBM des nanotubes. Étant donné que les nanotubes semblent s’assembler en fagots, on peut évaluer approximativement le diamètre par la formule [116] : $\nu_{RBM}(\text{cm}^{-1}) = 224/d(\text{nm}) + 14$. Appliquée à nos spectres, les diamètres déterminés sont en bonne corrélation avec les diamètres déterminés par MET.

2.4.2.2 Description des structures HGTS

2.4.2.2.1 Géométrie des dispositifs Les structures HGTS sont des structures de test conçues pour l’étude de la croissance horizontale de nanotubes. Elles ont été dessinées et réalisées sur des plaques de silicium de 200 mm de diamètre, en utilisant les technologies et matériaux associés à la technologie CMOS « Front End » 180 nm . Chacune des puces de la plaque contient environ 500 unités de test. Les unités de tests sont constituées de 2 électrodes conçues pour le test électrique par la méthode dite 4 pointes, méthode permettant de s’affranchir des résistances de contact entre pointes de test et électrodes. Ces unités de tests se distinguent les unes des autres par leurs géométries de pointes, et par leurs distances inter-électrodes. Quatre géométries de pointes différentes existent, comme l’illustre la figure 2.20 :

- plan – plan,
- plan – pointe,
- pointe – pointe,
- 4 pointes – 4 pointes.

Ces diverses géométries permettent d’avoir en théorie un nombre de nanotubes connectant entre les électrodes plus ou moins grand. Les distances entre électrodes s’échelonnent de 200 nm à 5000 nm , avec 9 distances définies : $200, 250, 300, 500, 1000, 2000, 3000, 4000$ et 5000 nm . L’intérêt

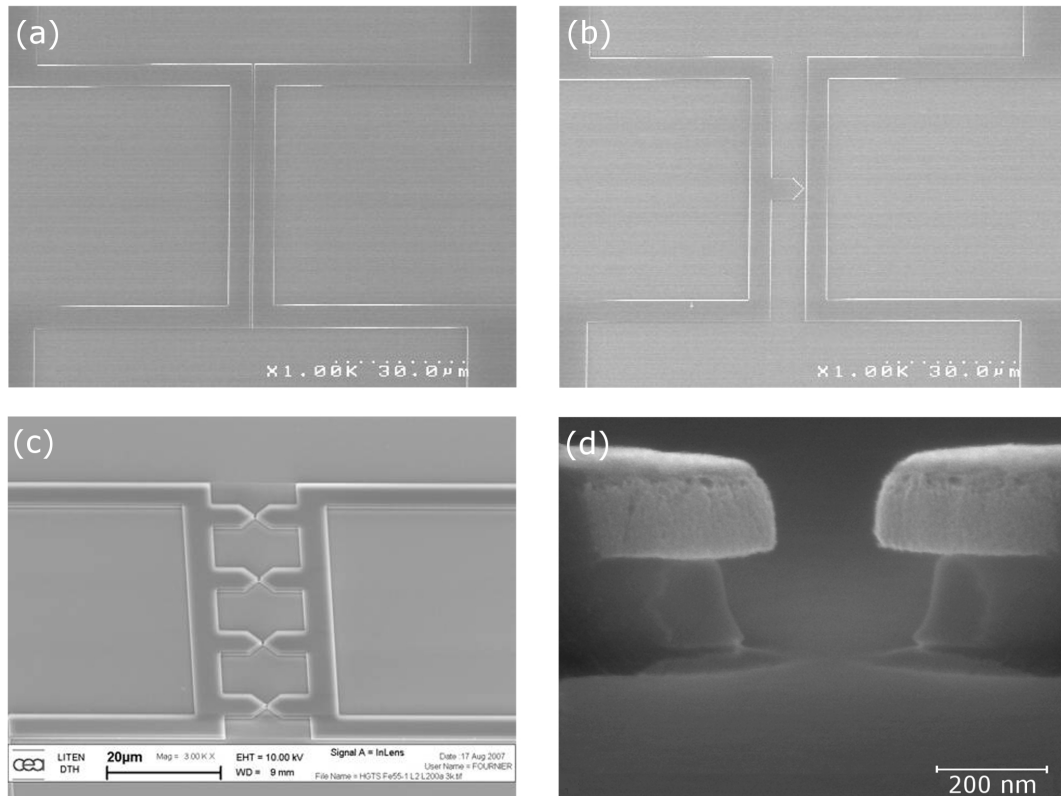


FIG. 2.20 – Images MEB des unités de test (a) plan – plan, (b) plan – pointe et (c) 4 pointes – 4 pointes. L’image (d) est une vue en coupe d’une unité de test pointe – pointe pour laquelle les électrodes sont espacées de 200 nm.

de ces structures HGTS est la possibilité d’étudier de façon statistique l’influence de paramètres comme la densité de nanotubes (fonction de la taille des électrodes) ou encore d’essayer d’évaluer la résistance intrinsèque aux nanotubes (variation de la distance inter-électrodes)

D’un point de vue matériaux, les structures HGTS sont composées d’une couche de Si polycristallin dégénéré (dopage de type p au bore) de 200 nm, déposé sur un bi-couche SiO_2 CVD / SiO_2 thermique d’une épaisseur totale de 400 nm. Le substrat est en silicium non dopé.

2.4.2.2.2 Croissance sur les structures Deux échantillons (Carb-1 et Carb-2) ont été étudiés durant cette thèse. Le dépôt du catalyseur est effectué sur les échantillons sous légère incidence avec une rotation du porte-substrat afin de permettre le dépôt sur les flancs des électrodes en silicium. Comme pour les croissances témoins un nettoyage de l’échantillon par voie humide est effectué avant dépôt du catalyseur. Enfin, pour que la croissance ne s’effectue que dans les zones d’intérêt, une couche inhibitrice de croissance est déposée sous incidence normale, “masquant” le catalyseur sur la surface mais le laissant disponible sur les flancs des électrodes pour catalyser la croissance (figure 2.21). Contrairement aux structures transistor le système est parfaitement symétrique, ce qui semblerait présumer que les deux contacts soient de qualité semblable. Nous ne ferons donc pas de distinction entre les contacts de départ et d’arrivée.

Des clichés MEB, ainsi qu’une cartographie de spectres Raman ont également été réalisés

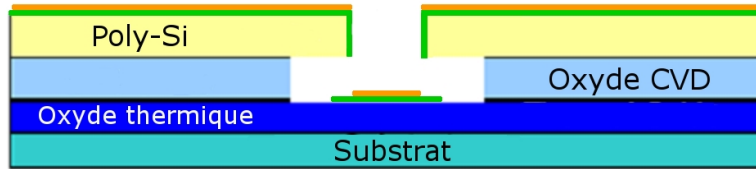


FIG. 2.21 – Représentation de la structure en coupe et illustration de la technique de localisation du catalyseur. La ligne verte représente la couche de catalyseur et la ligne orange représente la couche inhibitrice.

sur les structures HGTS après croissance (la cartographie n'a été réalisé que sur l'échantillon Carb-2). Les clichés MEB montrent une densité de nanotubes relativement faible et difficilement observables (fig. 2.22), et la spectroscopie Raman a révélé la présence de nanotubes mono-paroi, avec des spectres en bon accord avec ce qui a été observé sur l'échantillon pleine couche Si monocristallin. On suppose par conséquent la présence majoritaire de nanotubes mono-paroi (SWCNT) et minoritaire de nanotubes à peu de parois (FWCNT) entre les électrodes de silicium.

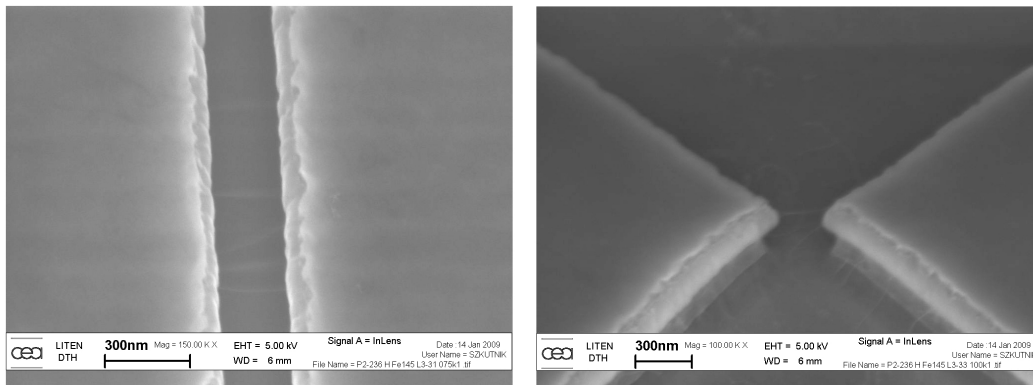


FIG. 2.22 – Images MEB de deux unités de tests (plan-plan et pointe-pointe) après croissance.

2.5 Conclusion

Nous avons expliqué dans ce chapitre quelques concepts propres à la croissance CVD, qui permettent de justifier le choix des substrats utilisés, ainsi que certaines étapes de procédés (oxydation/réduction du catalyseur). La préparation pour les échantillons à nanofibres a été détaillée, et l'architecture des structures à nanotubes a été décrite. Dans un cas (structures transistor) le choix est fait d'ajouter des électrodes de grille latérales pour pouvoir étudier les barrières de type Schottky liées à la présence de nanotubes semiconducteurs. Dans le deuxième cas (structures HGTS) un grand nombre de nanotubes était souhaité entre les électrodes mais la caractérisation MEB des structures semblent montrer que ce n'est pas le cas. Pour les deux types d'échantillons à nanotubes les objets obtenus après croissance sont de petits diamètres, les croissances sont essentiellement composés de nanotubes mono-parois isolés ou se regroupant en fagots. Le tableau 2.2 résume les différents type d'objets que ont été fabriqués et qui seront

caractérisés.

Objet	Croissance	Catalyseur	Substrat	Type de croissance
Nanofibre (CNF)	verticale	Ni	TiN	sommet
Nanotubes (SWCNT)	horizontale	Fe	Si	base
Nanotubes (SWCNT et FWCNT)	horizontale	Fe	Poly-Si	base

TAB. 2.2 – Tableau récapitulatif des différents objets étudiés.

La caractérisation de ces dispositifs fait l'objet des chapitres III et IV, où seront traités dans un premier temps les dispositifs à nanofibres de carbone (chapitre III), puis les dispositifs à nanotubes de carbone (chapitre IV).

Chapitre 3

Caractérisation des dispositifs à nanofibres

Sommaire

3.1	Caractérisation électrique individuelle par AFM	74
3.1.1	Principe de l'AFM	74
3.1.2	La mesure SSRM	76
3.2	Analyse des résultats	79
3.2.1	Interprétation d'une acquisition SSRM	79
3.2.2	Analyse qualitative et quantitative	80
3.3	Evaluation des différentes contributions dans le mesure électrique .	82
3.3.1	Résistance intrinsèque	82
3.3.2	Contact supérieur	83
3.3.3	Contact inférieur	86
3.3.4	Somme des contributions et discussion	96
3.4	Validation du modèle / amélioration du contact	97
3.4.1	Recuit	98
3.4.2	Désoxydation	98
3.5	Exemple d'intégration : le via à nanofibre	99
3.6	Conclusion	102

Cette partie est dédiée à la caractérisation des dispositifs à nanofibres de carbone dont la structure a été analysée dans le chapitre précédent. Le but de cette étude est de caractériser ces objets de façon individuelle afin de décorréler les phénomènes intervenant dans le transport des électrons (résistance intrinsèque à la nanofibre, résistance des contacts) sur un système en apparence simple : une nanofibre (objet 1D au comportement métallique) sur un substrat Si/Ti/TiN (substrat 3D au comportement métallique). Le principe de la mesure AFM et plus particulièrement de la mesure électrique vont être présentés dans un premier temps. Les résultats des différentes mesures seront ensuite exposés et une interprétation des résultats sera proposée. Ce chapitre se terminera sur la réalisation et la mesure de nanofibres intégrés dans des vias.

3.1 Caractérisation électrique individuelle par microscopie à force atomique (AFM)

3.1.1 Principe de l'AFM

3.1.1.1 Généralités

Le microscope à force atomique est un type de microscope à sonde locale qui sert à visualiser la topographie de la surface d'un échantillon. Le principe se base sur les interactions très faibles (forces de Van der Waals) entre l'échantillon et une pointe montée sur un microlevier. La pointe balaie (scanne) la surface à représenter, et l'on agit sur sa hauteur (sa position) selon un paramètre de rétroaction. La déviation de la pointe est mesurée la plupart du temps par réflexion laser. La pointe est montée sur un levier réfléchissant, sur lequel est dirigé et réfléchi un faisceau laser. Le faisceau réfléchi est détecté au moyen d'un quadrant de photodiodes, et permet donc d'accéder à la mesure de la déviation du microlevier (fig. 3.1). Si le rayon laser dévie, c'est que le levier s'est infléchi (dans un sens ou dans l'autre), révélant un changement dans les forces d'interactions entre la pointe et la surface. Quand le faisceau laser n'est pas dévié, il frappe au centre du quadrant, et donc illumine également les 4 photodiodes. Si le faisceau laser vient à être dévié vers le haut, les deux photodiodes du haut recevront plus de lumière que celles du bas, et il apparaît donc une différence de tension. C'est cette différence de tension que l'on utilise pour la rétroaction.

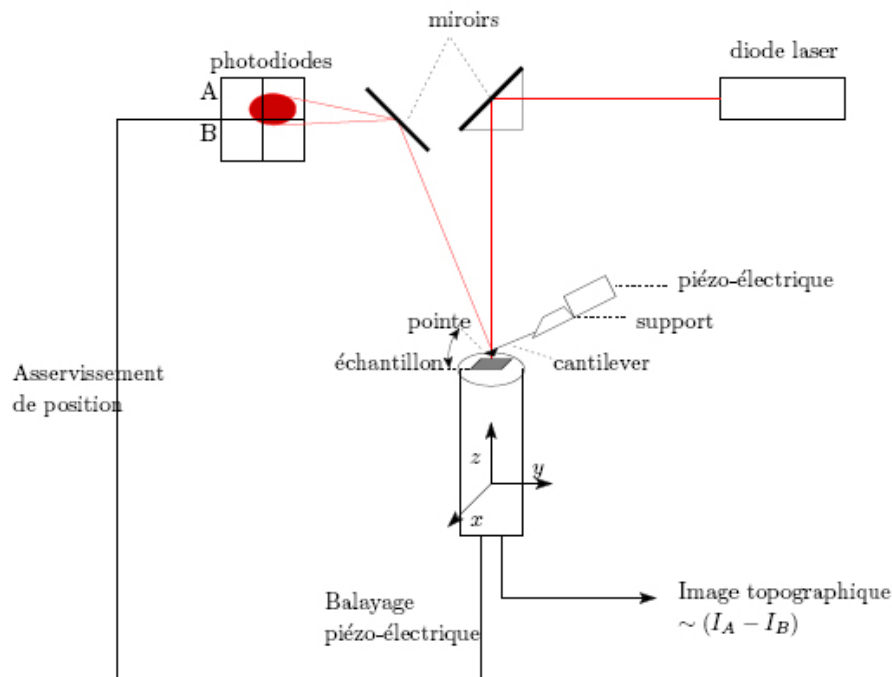


FIG. 3.1 – Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique

La mesure topographique peut se faire selon trois modes : le mode contact, le mode non-contact, et enfin le mode contact intermittent.

- Le mode contact consiste à utiliser les forces répulsives : la pointe appuie sur la surface, elle est donc repoussée du fait du principe de Pauli, et le levier est dévié. La rétroaction

s'effectue sur la mesure de la direction de la déviation du faisceau,

- Le mode contact intermittent dit “tapping”, de loin le plus utilisé, consiste à faire vibrer le levier à une fréquence proche de sa fréquence propre de résonance (typiquement de l'ordre de la centaine de kHz), avec une certaine amplitude. Quand la pointe interagit avec la surface (essentiellement de façon répulsive), l'amplitude décroît (parce que la fréquence de résonance change). La rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du levier,
- Le mode non-contact utilise les forces attractives. Difficile à gérer, il est très peu utilisé en pratique, parce que ces forces sont faibles, et nécessitent un environnement à faible bruit. Par ailleurs, la couche d'adsorbats (toute surface à l'air ambiant est recouverte d'une couche de l'ordre du nm d'épaisseur d'eau et de divers polluants) vient largement affecter les mesures : le vide est plus que conseillé pour obtenir une résolution suffisante en pratique. La rétroaction s'effectue, en mode dynamique, sur le décalage fréquentiel de l'oscillation du levier : en effet sous vide le facteur de qualité du levier augmente très fortement, rendant la rétroaction basée sur le décalage en amplitude incompatible avec le mode dynamique car la stabilisation est longue.

Mis à part le mode non-contact, dont on a déjà souligné la difficulté de mise en pratique, l'AFM utilise des forces répulsives. Il en résulte que les pointes trop fines s'usent rapidement - sans compter la détérioration de la surface. C'est là tout l'intérêt du mode « tapping » : puisque le contact est intermittent, les pointes s'usent bien moins vite, et on peut donc utiliser des pointes très fines (de l'ordre d'une dizaine de nm). La résolution latérale est donc de l'ordre de la dizaine de nanomètres (essentiellement dû au rayon de courbure de la pointe), mais la résolution verticale est par contre de l'ordre de l'angstrom, permettant la visualisation de marches atomiques sur une surface propre.

3.1.1.2 Force d'appui

Lors des mesures, il peut être intéressant d'évaluer la force d'appui exercée par la pointe AFM sur la surface de l'échantillon. Le levier pouvant être assimilé à un ressort d'une constante de raideur k , on peut déterminer par la loi de Hooke la force d'appui exercée :

$$F = k \cdot z \quad (3.1)$$

Avec z la déflexion de la poutre. En pratique, cette déflexion est renseignée en volts (“deflection setpoint” ou consigne de déflexion) mais peut être facilement calculée en nanomètres par l'acquisition d'une courbe d'approche-retrait de la pointe (fig. 3.2)¹.

Le rapport des variations piezo/deflection donne la sensibilité exprimée en nm/V, et permet donc de calculer la déflexion en nm. A noter que comme il est représenté sur la figure 3.2, la ligne de base ne passe pas rigoureusement par la valeur 0 V (dérive instrumentale propre à chaque pointe), il faut donc tenir compte de cette différence lors du calcul.

En plus de la mesure classique de topographie, d'autres mesures peuvent également être effectuées et notamment la mesure électrique (en utilisant une pointe métallique et un module

¹Image prise dans un rapport technique NanoWizard®.

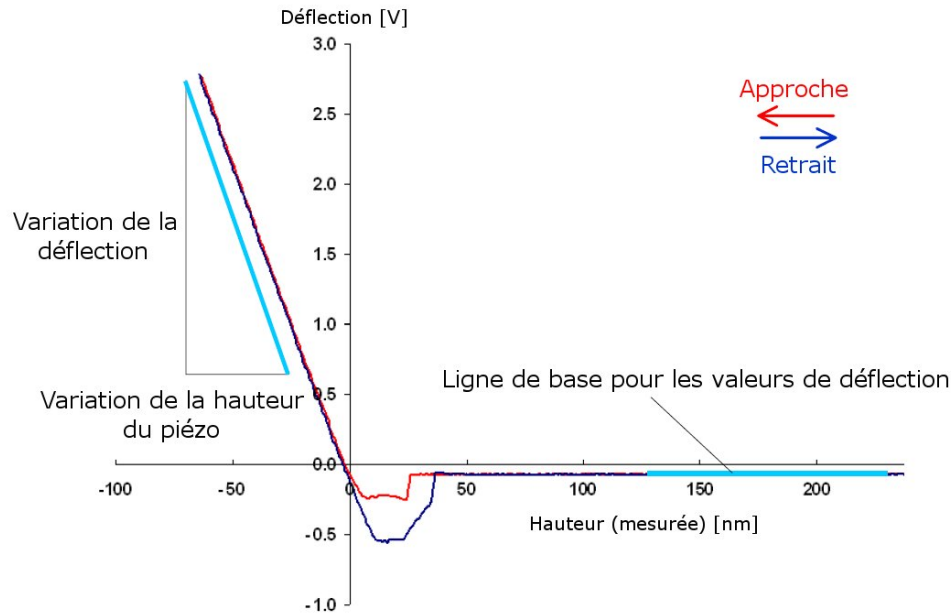


FIG. 3.2 – Exemple d’une courbe d’approche – retrait d’une pointe dans l’eau. La sensibilité et la ligne de base sont tracées.

d’amplification du courant) : on applique une différence de potentiel entre le porte-échantillon et la pointe, afin d’observer éventuellement le passage de courant. On nomme ce genre de mesure par le terme générique de microscopie à force atomique à détection de courant (ou CS-AFM pour Current Sensing Atomic Force Microscopy). Il existe plusieurs modules en fonction de la gamme de courant attendue : en particulier on peut trouver (chez Veeco Instruments) les modes TUNA (Tunneling AFM, historiquement créé pour mesurer les courants de fuite à travers les oxydes de grille dans les transistors) permettant la mesure de courant de l’ordre du pA, et SSRM dont nous allons parler, pour la mesure de courants plus élevés ². Le mode TUNA opérant, comme nous le verrons, pour des courants trop faibles par rapport à ceux véhiculés dans nos dispositifs, nous avons opté pour le module SSRM pour la caractérisation de nos dispositifs. Nous reviendrons cependant brièvement sur le module TUNA, qui nous a permis de confirmer certaines hypothèses émises dans cette thèse.

3.1.2 La mesure SSRM

3.1.2.1 Généralités

La méthode de mesure choisie pour l’acquisition des caractéristiques électriques des nanofibres est la microscopie à balayage de la résistance d’étalement (en anglais SSRM pour Scanning Spreading Resistance Microscopy) [117, 118]. Le mode SSRM a été créé à l’IMEC (Interuniversity MicroElectronic Center) pour la mesure 2D de dopants dans le silicium, par la mesure de la résistance de constriction lors du passage des électrons du matériau dans la pointe. Il permet l’acquisition simultanée en mode contact de la hauteur et de la résistance de l’échantillon. Un

²Le principe de fonctionnement des 2 modules est rigoureusement le même, seules les gammes de courant dans lesquelles ils opèrent changent.

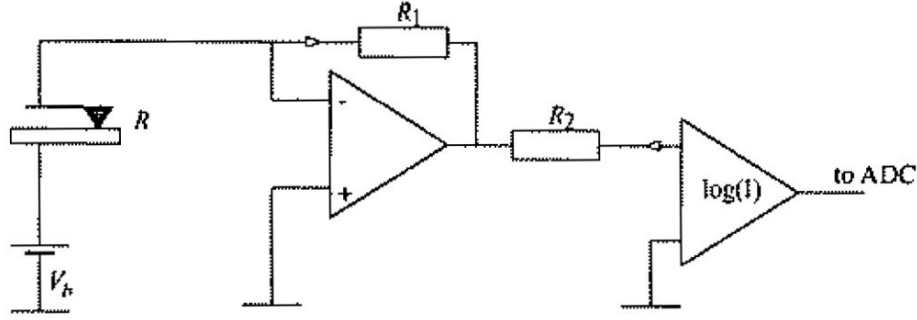


FIG. 3.3 – Schéma de l'électronique du module SSRM, comprenant l'amplificateur logarithmique de courant et le pré-amplificateur. Extrait de [119].

amplificateur logarithmique de courant permet la détection de courant passant à travers l'échantillon dans la gamme 1 nA - 1 mA. Une tension de polarisation V_{polar} est appliqué sur la platine du porte-échantillon et la résistance est calculée à partir de la loi d'Ohm : $R = V_{polar}/I$.

Le microscope utilisé est un microscope Dimension 3100 de la société Veeco Instruments. Il permet l'analyse d'échantillons pouvant aller jusqu'à 200 mm de diamètre sous l'atmosphère ambiante ou sous flux d'azote. Deux types de pointes (de la marque Nanoworld) ont été testées pour les mesures :

- les pointes CONT-Pt (CONTACT Mode - PtIr5 coating), de constante de raideur k comprise entre 0,07 et 0,4 N/m (pointe "souple" à faible constante de raideur), que l'on appellera « pointes métal »,
- les pointes CDT-NCHR (Conductive Diamond coated Tip - Non-Contact/tapping mode High resonance frequency - Reflex coating : pointe de silicium recouverte de diamant), de constante de raideur k comprise entre 20 et 80 N/m (pointe à constante de raideur élevée), appelée « pointes diamant » par la suite.

3.1.2.2 Étalonnage

Étant donné qu'on applique une différence de potentiel entre le porte-échantillon et la pointe AFM (le porte échantillon est polarisé à une tension V_{polar}), on s'attend à ce que la réponse donnée soit un courant exprimé en ampères. En pratique ce n'est pas le cas, la réponse donnée par l'interface utilisateur est une tension (en volt, que l'on appellera V_{SSRM}) que l'on peut lire sur un graphe. Cela s'explique car l'électronique du module SSRM comprend un amplificateur logarithmique de courant, couplé à un pré-amplificateur, comme l'illustre la figure 3.3.

Pour accéder à la résistance, il faut appliquer la loi théorique suivante :

$$R(\Omega) = \frac{10^6}{10^{\text{signe}(V_{polar}) \times V_{SSRM}}} \quad (3.2)$$

Avec $\text{signe}(V_{polar}) = +1$ si $V_{polar} > 0$ et $\text{signe}(V_{polar}) = -1$ si $V_{polar} < 0$.

Concrètement, cela signifie par exemple qu'une tension de sortie V_{SSRM} égalant 0 V correspond à une résistance de 1 M Ω , que pour $V_{SSRM}=1$ V la résistance vaut 100 k Ω , et ainsi de

suite. Nous avons voulu vérifier expérimentalement la validité de cette loi, c'est-à-dire vérifier si le module est correctement étalonné. Pour cela, le temps de stabilisation de la mesure est évalué dans un premier temps (fig 3.4a) sur une résistance étalon d'1 M Ω ($\pm 5\%$). Des mesures de résistances ont été effectuées à différents tensions de polarisation V_{polar} et comparées à la loi théorique (fig. 3.4b) en connectant différentes résistances connues sur les bornes d'entrée et sortie.

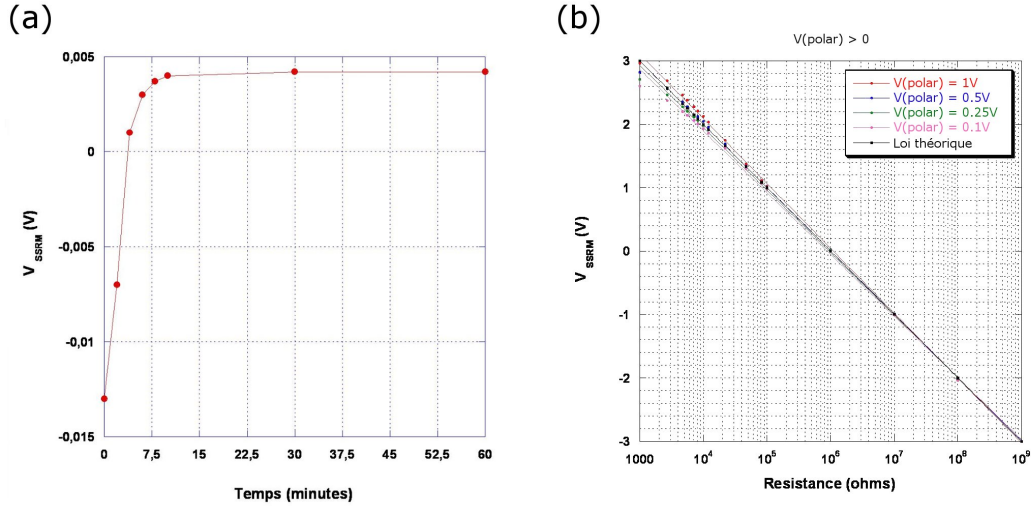


FIG. 3.4 – (a) Mesure de V_{SSRM} en fonction du temps pour une résistance d'1 M Ω . (b) Tracés expérimentaux des mesures de résistances comparés à la loi théorique pour $V_{polar} > 0$.

Le temps de stabilisation de la mesure est de l'ordre de 10 minutes. Après stabilisation, la valeur mesurée diffère légèrement de la valeur de 0 V attendue théoriquement pour atteindre $V_{SSRM}=0,004$. Si l'on calcule la valeur de résistance à partir de cette valeur on trouve une résistance $R = 990\Omega$, qui se situe au-delà des 5% d'incertitude sur la valeur de la résistance étalon. Cet écart se confirme pour chaque valeur de V_{polar} , avec des variations assez fortes dans la gamme 1 k Ω - 1 M Ω . Les tendances observées pour des tensions de polarisation négatives sont les mêmes (non montré). Pour compenser cette dérive instrumentale, nous avons redéfini les lois à partir des valeurs expérimentales par régression linéaire pour chaque tension de polarisation (tableau 3.1).

V_{polar} (V)	Loi $R(\Omega)$	R^2
0,1	$8,127 \cdot 10^5 / 10,882 V_{polar}$	0,997
0,25	$8,858 \cdot 10^5 / 10,628 V_{polar}$	0,998
0,5	$10^6 / 9,744 V_{polar}$	1
1	$10^6 / 9,830 V_{polar}$	0,999

TAB. 3.1 – Lois corrigées en fonction de la tension de polarisation appliquée et coefficients de régression linéaire correspondants. Les nombres sont arrondis à la troisième décimale.

Après cette correction apportée, il est attendu que l'erreur sur la mesure vienne principalement de la lecture de celle-ci sur le graphe. L'incertitude ΔV sur la lecture des valeurs V_{SSRM}

est évaluée à $\pm 0,05$ V. Le calcul suivant montre l'erreur engendrée sur la résistance (pour une tension de polarisation de 500 mV) :

$$\begin{aligned}
 R(\Omega + \Delta\Omega) &= 10^6 / 9,744^{V+\Delta V} \\
 &= 10^6 \times e^{-(V+\Delta V) \cdot \ln(9,744)} \\
 &= 10^6 \times e^{-V \cdot \ln(9,744)} \times e^{-\Delta V \cdot \ln(9,744)} \\
 &= R(\Omega) \times e^{-\Delta V \cdot \ln(9,744)} \\
 &= R(\Omega) \times C(\Delta V)
 \end{aligned} \tag{3.3}$$

On obtient finalement $C(-0,05)=1,12$ et $C(+0,05)=0,89$ (les valeurs arrondies à la deuxième décimale sont les mêmes pour les autres tensions de polarisation). L'incertitude sur la valeur est d'environ 10%. On considérera donc par la suite que toutes les valeurs de résistances déterminées expérimentalement sont exactes à 10% près.

3.2 Analyse des résultats

3.2.1 Interprétation d'une acquisition SSRM

Un exemple d'acquisition est présenté en figure 3.5 (acquisition faite avec une pointe diamant pour une tension de polarisation de 1 V, sur une zone de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$). Les nanofibres les plus "conductrices" correspondent aux taches les plus claires sur l'image électrique.

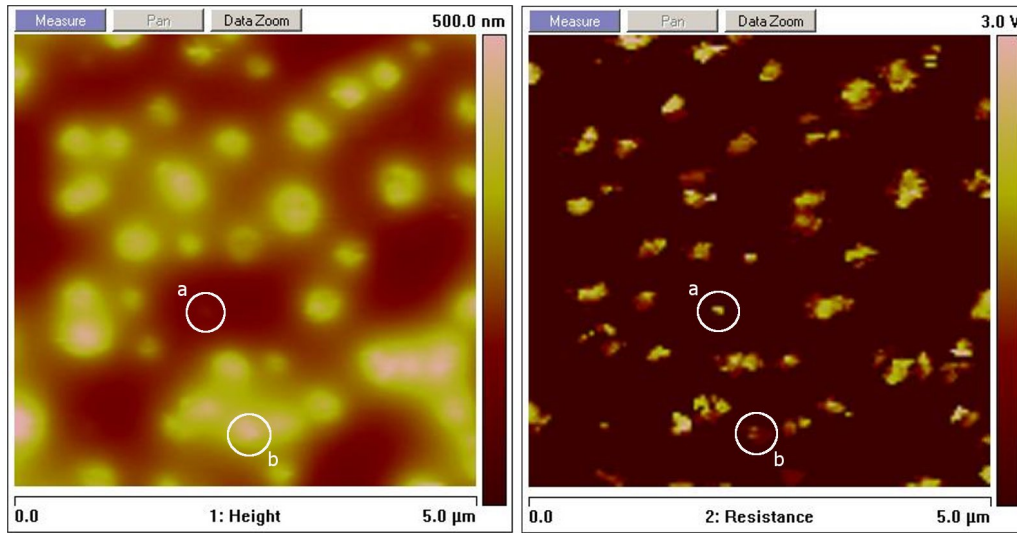


FIG. 3.5 – Exemple d'acquisition simultanée des réponses topographique et électrique (trace aller).

On peut voir d'emblée qu'il n'y a pas une équivalence systématique entre l'image topographique et l'image électrique : un courant peut être mesuré sans qu'une nanofibre ait clairement été mise en évidence sur l'image topographique (cas a) et à contrario une nanofibre peut émerger largement de la surface sans avoir une signature électrique forte (cas b). De plus, les traces aller et retour (c'est-à-dire les acquisitions faites lorsque la pointe balaie dans un sens, puis dans l'autre)

sont rigoureusement identiques en termes qualitatif (détection de courant aux mêmes endroits) et quantitatif (signal mesuré de même intensité). Il est difficile de déterminer avec précision le diamètre de la nanofibre. La présence de ménisques de silice autour de la nanofibre fait que sur les images topographiques il n'est pas possible de définir un contour, et l'image électrique donne la réponse de la nanofibre dès qu'elle est en contact électrique avec la pointe AFM (lorsque la nanofibre contacte le flanc de la pointe, le courant passe). On peut juste donner un classement en diamètre, et il apparaît que l'intensité de la réponse électrique n'est pas proportionnelle au diamètre apparent de la nanofibre mesurée. Cela ne signifie pas l'absence de dépendance de la résistance en fonction du diamètre, mais que si cette dépendance existe elle est occultée par d'autres contributions beaucoup plus importantes. Notons également que dans le cas de cette acquisition la réponse électrique n'est pas homogène sur la nanofibre, il semble que le bord de la nanofibre soit moins conducteur que le centre. Cet artefact visible est attribué à la formation d'un ménisque d'eau en surface de l'échantillon, la mesure étant faite à l'air. Cette hypothèse semble se conforter lors des mesures sous azote où cet artefact disparaît.

3.2.2 Analyse qualitative et quantitative

Une analyse statistique des résistances a été menée sur 5 échantillons différents mais ayant suivi les mêmes conditions opératoires de croissance et préparation. La figure 3.6 représente la distribution en résistance pour 209 nanofibres mesurées, pour l'ensemble des 5 échantillons. La tension de polarisation est de 500 mV. La même dispersion a été globalement constatée sur chaque échantillon pris individuellement. Les résultats obtenus sont les mêmes quel que soit le type de pointe utilisée. On constate que globalement 50% des nanofibres contactées ont une résistance inférieure à 100 k Ω , alors qu'un peu plus de 15% des nanofibres ont une résistance supérieure à 1 M Ω , avec des valeurs très dispersées (jusqu'à la dizaine de G Ω). Pour les valeurs les plus basses, la valeur de résistance minimale est de l'ordre de 7,0 k Ω .

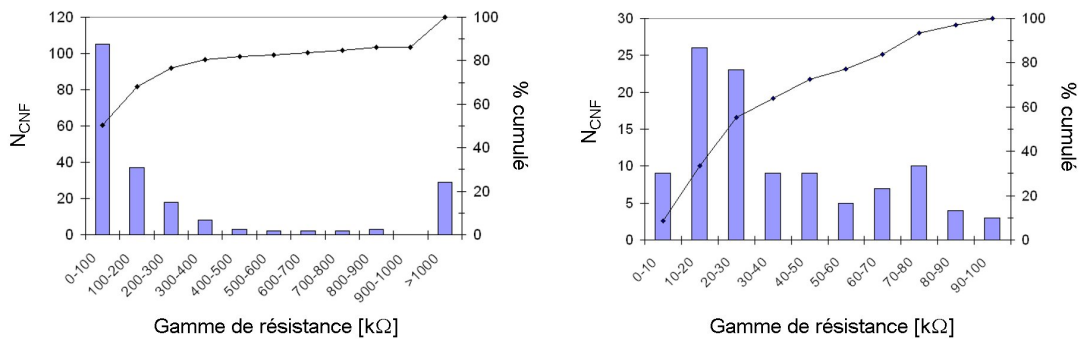


FIG. 3.6 – (Gauche) Distribution des résistances sur 209 nanofibres mesurées. La tension de polarisation est de 500 mV et les mesures sont faites à l'air ou sous azote. (Droite) Détail de la distribution entre 0 et 100 k Ω .

Une acquisition du type $R = f(V_{polar})$ a été effectuée sur une nanofibre peu résistive (fig. 3.7a). Si l'on s'intéresse au domaine autour de 0 V sur la courbe R-V, les traces aller et retour ne se superposent pas, en particulier entre -0,2 V et 0 V. De plus $R(V_{SSRM})$ diminue brutalement lorsque la tension V_{polar} tend vers 0 $^-$, ce qui signifierait que dans ce domaine la résistance est quasi nulle,

ce qui est évidemment faux. A contrario pour une tension autour de 0^+ la résistance augmente très fortement, et la continuité est perdue à $V=0$. On peut affirmer que la réponse électrique est erronée dans le domaine $[-0,1V; +0,1V]$. Ce problème de mesure dans le domaine $[-0,1V; +0,1V]$ est un problème inhérent au module, le problème n'a pu être réglé par le constructeur. Pour contourner cette difficulté, des mesures ont été réalisées sur les nanofibres les plus résistives à l'aide d'un module TUNA. Ce module ne pouvant opérer que des faibles gammes de courant (inférieurs à 10 pA), nous avons mesuré les nanofibres les plus résistives. L'idée est d'observer le comportement électrique de ces nanofibres résistives (celles ayant des résistances supérieures au $G\Omega$) sur des petits domaines de tensions, et de postuler que ce comportement est le même quelque soit la nanofibre. La figure 3.7b illustre la mesure réalisée sur une nanofibre résistive pour de faibles tensions de polarisation. Cette mesure nous permet d'observer la linéarité entre -60 mV et +60 mV, avec une saturation du courant au-delà de ces limites. Pour ces raisons nous pouvons supposer que pour les nanofibres en général la courbe I-V peut être approximé linéaire sur les petits domaines de tensions.

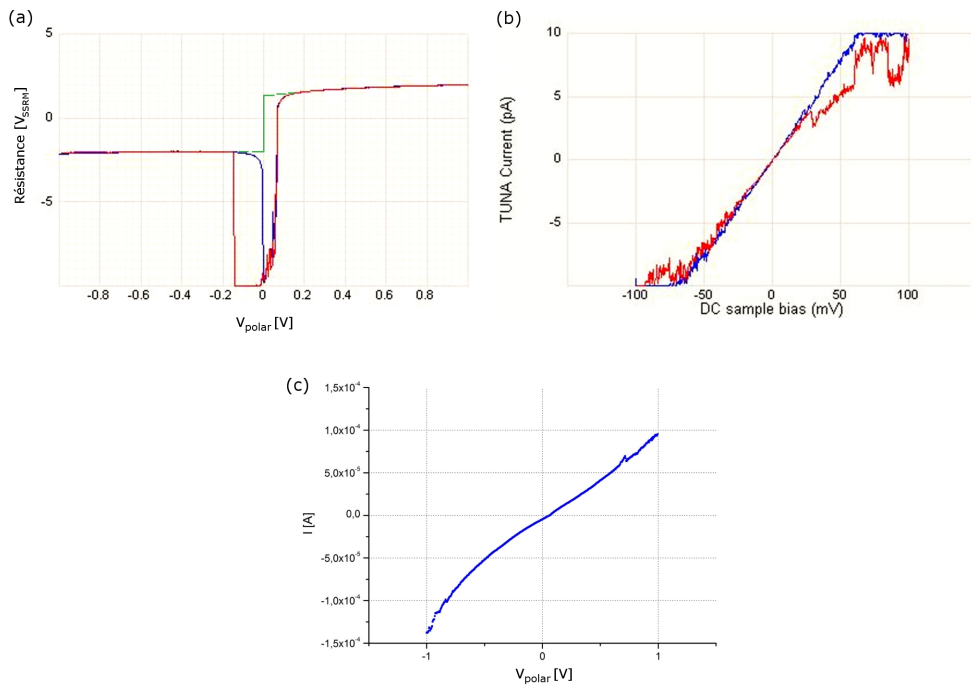


FIG. 3.7 – (a) Caractéristique R-V obtenue lors de la mesure. La réponse du détecteur est erronée entre -0,1 V et +0,1 V. (b) Mesure du courant sur une nanofibre très résistive (R supérieure au $G\Omega$) pour une tension de polarisation variant entre -0,1 V et +0,1 V par TUNA. (c) Caractéristique I-V tracée à partir de la caractéristique R-V après correction des données brutes et extrapolation de la mesure entre -0,1 V et +0,1 V.

La caractéristique R-V (fig. 3.7a) a donc été traitée et corrigée en accord avec les lois définies dans la section 3.1.2.2, et la courbe dans le domaine $[-0,1V; +0,1V]$ a été approximée linéaire au vu de nos observations faites en TUNA. Cette approximation est de plus cohérente avec le reste de la courbe, au-delà de ce domaine, et avec l'étude électrique menée par Ominami et al. [120] dans laquelle un comportement ohmique est constaté dans la gamme $[-0,1V; +0,1V]$.

Cette correction donne la caractéristique présentée en figure 3.7 c. La caractéristique présente un comportement linéaire dans la gamme $[-0,5V ; +0,5V]$ avec une résistance d'environ $10\text{ k}\Omega$. Au-delà de cette gamme, elle s'écarte d'un comportement linéaire.

3.3 Evaluation des différentes contributions dans le mesure électrique

Afin de pouvoir expliquer cette diversité de valeurs observée, il faut identifier et évaluer les différentes contributions lors de la mesure. Pour cela, on définit le schéma électrique équivalent du dispositif (fig. 3.8).

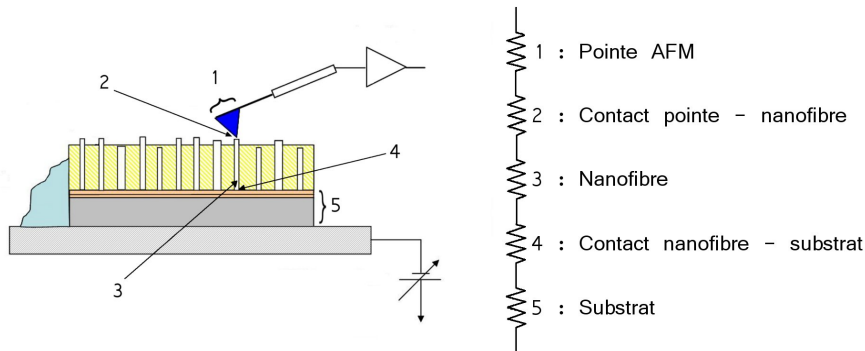


FIG. 3.8 – Représentation du dispositif lors du test et schéma électrique équivalent.

Le schéma équivalent est constitué de 5 résistances en série : la résistance de la pointe AFM, la résistance de contact entre la pointe AFM et le sommet de la nanofibre, la résistance intrinsèque à la nanofibre, la résistance de contact entre la nanofibre et le substrat, et enfin la résistance du substrat. Nous désignons par substrat l'empilement Si/Ti/TiN, la couche de TiN étant la couche en contact avec la nanofibre.

La résistance de la pointe AFM donnée par le constructeur ($1\text{ k}\Omega$) est vérifiée expérimentalement. Quand à la résistance du substrat, elle est négligeable (dimensions très grandes par rapport à la pointe AFM et aux nanofibres) devant les autres contributions.

3.3.1 Résistance intrinsèque

La résistance intrinsèque est évaluée selon le modèle de transport semi-classique défini dans le chapitre I (proposé dans [14]). Pour rappel, le modèle fait intervenir les résistivités « parallèle » et « perpendiculaire » aux plans graphitiques. On calcule donc premièrement la résistivité à l'aide du modèle de transport de charge dans les plans graphitiques [15] :

$$\rho(\theta) = \rho_a \cdot \sin^2\theta + \rho_c \cdot \cos^2\theta \quad (3.4)$$

où ρ_a est la résistivité parallèle au plan basal et ρ_c la résistivité perpendiculaire au plan basal. Les valeurs de ρ_a et ρ_c sont respectivement prises égales à $4 \cdot 10^{-5}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ et $4 \cdot 10^{-2}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$. Les caractéristiques morphologiques discutées dans le chapitre II font que l'on doit considérer deux zones au sein de la nanofibre (comme illustré par la figure 2.9 de la page 57) :

- le pied de la fibre (50 nm) : dans cette zone-là on fait l'approximation que tous les plans graphitiques sont empilés parallèlement à la surface, l'angle α vaut 90° et donc θ vaut 0° , on a donc $\rho_{pied} = \rho_c = 4 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$,
- le “corps” de la fibre (750 nm) : l'angle θ est estimée entre 80° et 87° (α compris entre 3° et 10°), ce qui donne une résistivité ρ_{corps} de l'ordre de $6,3 \pm 5 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$.

La résistance est simplement calculée par la loi $R = (\rho \cdot L)/S$, on obtient donc au final (en prenant les valeurs moyennes) :

$$\begin{aligned}
 R &= \frac{\rho_{pied} \times L_{pied}}{S} + \frac{\rho_{corps} \times L_{corps}}{S} \\
 &= \frac{4 \cdot 10^{-2} \times 50 \cdot 10^{-7}}{\pi \times (40 \cdot 10^{-7})^2} + \frac{6,3 \cdot 10^{-4} \times 750 \cdot 10^{-7}}{\pi \times (40 \cdot 10^{-7})^2} = 4,9 \cdot 10^3 \Omega
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

Ce qui donne au final, avec l'approximation sur l'angle θ , une résistance intrinsèque R_{int} valant :

$$R_{int} = 4,9 \pm 1,0 \text{ k}\Omega$$

Il est à noter que la variation de l'angle θ dans le cœur de la nanofibre induit une faible variation de la résistance ($\pm 1,0 \text{ k}\Omega$). La résistance vient principalement du pied de la nanofibre, où les plans graphitiques sont parallèles à la surface. Ce résultat est en bon accord avec les mesures de Ominami et al. [120] montrant des nanofibres moins résistives lorsque le catalyseur utilisé pour la croissance est du palladium. La résistance moyenne mesurée y est de $13,3 \text{ k}\Omega$ pour les nanofibres à partir de Ni, contre $9,0 \text{ k}\Omega$ pour les nanofibres à partir de Pd : ces dernières ne présentent pas cette empilement de feuillets graphitiques au pied mais plutôt une structure proche d'un nanotube multi-parois (feuillets graphitiques perpendiculaires à la surface), ce qui diminue la résistance.

La variation seule de l'inclinaison des feuillets graphitiques au sein de la nanofibre ne suffit donc pas à expliquer la variation en résistance observée expérimentalement entre les nanofibres.

3.3.2 Contact supérieur

La variation de résistance prenant son origine dans les contacts, il faut maintenant évaluer la contribution des contacts supérieur (pointe - nanofibre) et inférieur (nanofibre - substrat).

Nous avons montré dans le premier chapitre que deux matériaux mis en contact voyaient apparaître à leur interface une résistance de contact liée à la constriction des lignes de courant. Lorsque les dimensions du contact sont inférieures aux libres parcours moyen électroniques des matériaux, la résistance de contact est calculée à partir de la loi de Sharvin [121,122]. La formule est donnée par :

$$R = \frac{4\rho l}{3\pi r^2} \tag{3.6}$$

Avec r le rayon de contact, ρ et l respectivement la résistivité et le libre parcours moyen électronique du matériau. Ici doit être pris en compte le fait que la nanofibre se termine à son

sommet par la goutte de nickel (qui se trouve sous une forme réduite), constituant l'interface directe entre la nanofibre et la pointe. Par commodité, on utilise la relation $\rho \times l = 10^{-15} \Omega \cdot m^2$, qui est une relation valable pour la plupart des métaux [122]. Considérant un rayon de contact entre 1 et 5 nm, on obtient une résistance dans la gamme 10 - 500 Ω . La question se pose maintenant de savoir si cette valeur est bien celle mesurée expérimentalement : la présence locale d'une fine couche d'isolant en surface de la goutte de nickel (due à un mauvais nettoyage HF, ou à une réoxydation partielle) augmenterait de façon considérable cette résistance de contact et pourrait expliquer la dispersion observée expérimentalement.

Pour vérifier cela, une zone de 5 μm sur 5 μm est balayée deux fois à l'aide d'une pointe diamant (constante de raideur $k = 40$ N/m) pour deux forces d'appuis différentes sous atmosphère contrôlée (acquisition après 1 heure de balayage sous flux d'azote). Les forces d'appuis ont été calculées à partir de l'équation 3.1 et de la procédure explicitée dans 3.1.1, elles sont respectivement de 120 nN et de 2,8 μN . Le but est de balayer une première fois la surface avec une faible force d'appui afin de faire l'acquisition des données, puis dans un deuxième temps d'abraser la surface en balayant (en appliquant une force d'appui plus élevée), afin d'observer un éventuel changement dans les valeurs de résistances obtenues. Si le contact était initialement de bonne qualité les valeurs de résistances ne devraient pas changer, alors que si le contact était initialement "mauvais" la résistance devrait à priori diminuer, ou du moins changer. Le schéma de principe de la mesure est présenté sur la figure 3.9 et les acquisitions sont représentées sur la figure 3.10.

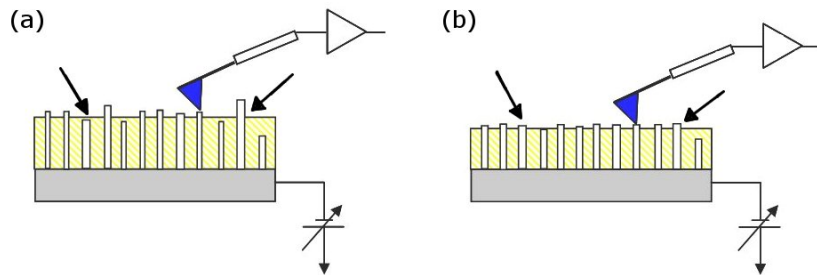


FIG. 3.9 – Schéma de principe de la mesure avant et après abrasion. (a) Une faible force d'appui permet la cartographie des nanofibres émergentes alors qu'une force d'appui plus élevée (b) abrase la surface tout en faisant l'acquisition simultanément.

Lors du balayage à 120 nN, l'image électrique est en bonne adéquation avec l'image topographique, même si certaines nanofibres visibles en topographie ne présentent pas de signatures électriques. Ceci s'explique par le fait qu'une fine couche de silice reste en surface des nanofibres, empêchant le passage du courant, toutes les nanofibres n'ayant pas rigoureusement la même hauteur (cf. flèche de gauche sur la fig. 3.10 a). On peut noter au passage que les signatures électriques sont uniformes (du au fait que l'acquisition est effectuée sous flux d'azote, supprimant l'artefact observé sur la figure 3.5).

Le balayage pour une force d'appui plus importante (cf. fig 3.10 c et d) abrase bien la surface : la topographie révélée semble plus lisse, et la rugosité RMS (Root Mean Square, en français

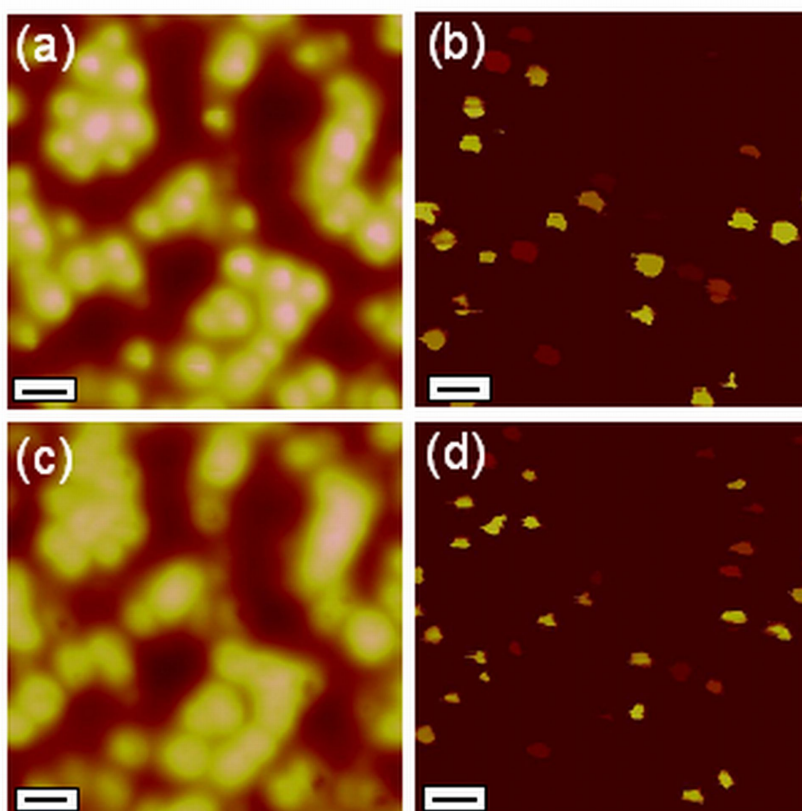


FIG. 3.10 – Images topographiques et électriques d’une zone de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ en appliquant une force de (a, b) 120 nN et (c, d) $2,8 \mu\text{N}$. Les corrections apportées sur la planeité des images (a) et (c) après acquisition sont les mêmes. Échelles 500 nm.

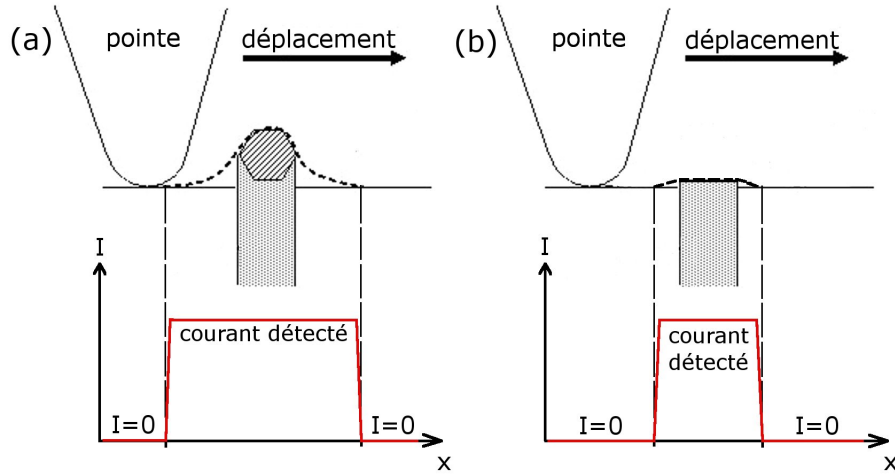


FIG. 3.11 – Schéma du balayage avant et après abrasion. L’image électrique est plus grande en (a) qu’en (b) car la pointe entre en contact par les flancs plus tôt avec la nanofibre.

moyenne quadratique)³ passe de 70 nm (avant abrasion) à 60 nm (après abrasion). Le diamètre des “taches” électriques diminue car nanofibre et silice se retrouvent à la même hauteur et donc la forme de la pointe est moins ou n’est plus “imagée” (cf. figure 3.11).

On observe de plus un plus grand nombre de nanofibres avec une signature électrique : 33 nanofibres (contre 25 mesurées pour une force d’appui de 120 nN). La figure 3.12 donne la distribution des résistances pour les deux forces d’appuis exercées. Les nanofibres déjà émergentes lors du premier balayage ne voient pas leur résistances évoluer, alors que les 8 nanofibres émergentes ont des résistances individuelles se distribuant entre 20 kΩ et 500 MΩ, montrant d’une part que la pointe n’est pas endommagée ou polluée par de la silice lors de l’abrasion (auquel cas les résistances auraient varié) et d’autre part que le contact entre la pointe AFM et la nanofibre était initialement de bonne qualité. Par conséquent la dispersion obtenue expérimentalement provient probablement du contact entre la sous-couche de TiN et les nanofibres.

3.3.3 Contact inférieur

La disparité en résistance observée expérimentalement peut avoir plusieurs origines. Parmi celles que l’on peut imaginer, il y a :

- oxydation de la surface du TiN
- rugosité
- présence de contaminants à l’interface

On peut a priori éliminer l’hypothèse de la contamination à l’interface, car la croissance et préparation des échantillons ne comprend aucune étape de dépôt de composés organiques (par exemple, de résine de lithographie) qui pourraient constituer une source de contamination. Une étude physique de l’électrode de TiN (telle que déposée) est donc réalisée.

³ $RMS = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n I_j^2}$ avec n le nombre de pixels sur l’image.

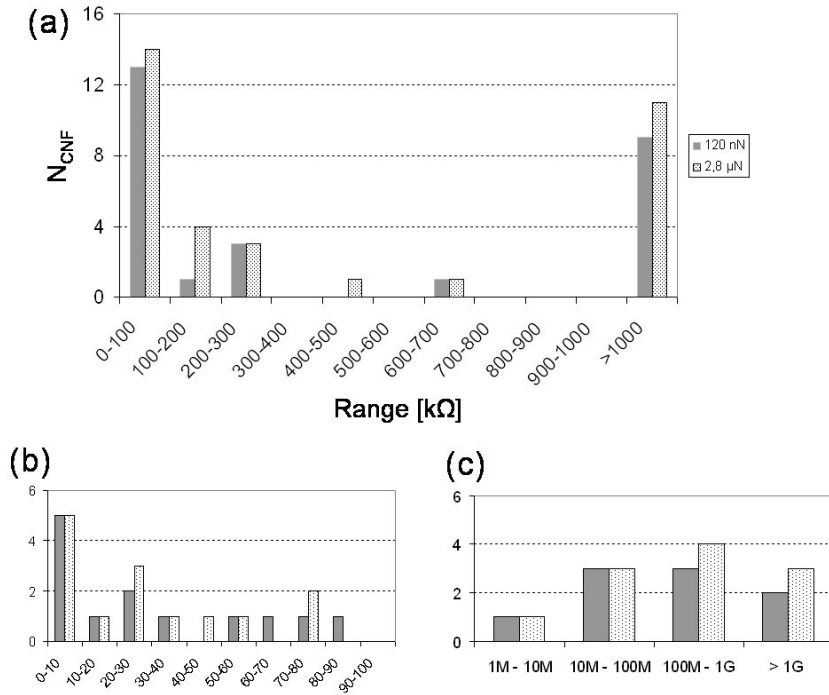


FIG. 3.12 – (a) Distribution des résistances avant et après abrasion sur l'ensemble des nanofibres. Les histogrammes (b) et (c) correspondent respectivement aux domaines de résistances inférieures à 100 kΩ et supérieures au MΩ.

3.3.3.1 Etude physique de l'électrode

Plusieurs méthodes expérimentales ont été utilisées pour l'étude de l'électrode : l'AFM (topographie), la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et la spectrométrie en masse des ions secondaires (SIMS). Les analyses ont toutes été réalisées sur des échantillons présentant un empilement type Ti (40 nm) / TiN (60 nm) déposé sur un substrat de silicium, conformément aux substrats utilisés pour la croissance.

3.3.3.1.1 Morphologie Plusieurs zones de $1 \times 1 \mu m^2$ ont été balayées par AFM sur un échantillon, et certains échantillons observés au MEB. Une représentation 3D est représentée après correction des images AFM, ainsi qu'une image MEB en coupe, sur la figure 3.13.

La rugosité RMS mesurée vaut environ 2,5 nm. Pour comparaison, la rugosité RMS mesurée sur un substrat de silicium⁴ (de qualité microélectronique, qui exige donc une rugosité la plus faible possible) est inférieure à 0,5 nm. La surface apparaît donc comme étant relativement rugueuse. L'image MEB révèle une structure en grains colonnaires de la couche de TiN.

3.3.3.1.2 La spectroscopie de photoélectrons X La spectroscopie de photoélectrons X permet d'extraire la composition chimique en éléments de couches fines sur quelques nanomètres (jusqu'à 10 nm). Cette technique d'analyse est particulièrement efficace pour l'étude des interfaces. Le principe consiste à irradier un échantillon par un faisceau de photons d'énergie $h\nu$. Par

⁴Information extraite de <http://www.memsnet.org/material/siliconsibulk/>

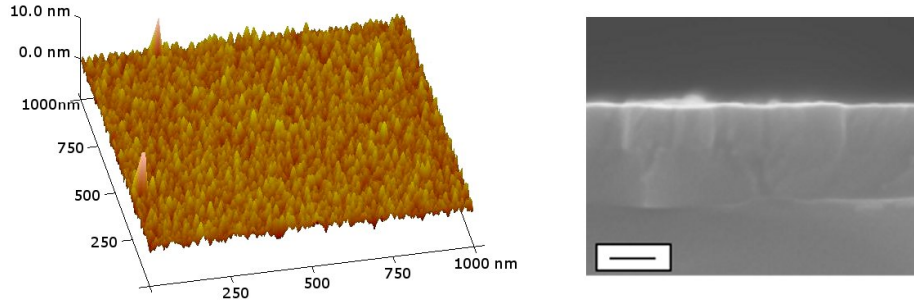


FIG. 3.13 – (Gauche) Représentation 3D d'une surface de 1 μm de côté balayée à l'AFM – acquisition faite en mode tapping. (Droite) Image MEB en coupe d'un échantillon Si / Ti (40 nm) / TiN (60 nm). Échelle 50 nm.

effet photoélectrique, des électrons issus des niveaux de cœur et de valence du matériau sondée vont être émis avec une énergie cinétique E_{cin} . On en déduit en première approximation l'énergie de liaison E_l du niveau de l'électron émis :

$$E_l = h\nu - E_{cin} \quad (3.7)$$

Cette énergie de liaison est caractéristique de la nature chimique de l'atome émetteur, du niveau sondé mais aussi de l'environnement chimique proche de l'atome. Ainsi, on peut déceler des états d'oxydation ou déterminer les états de liaisons d'un matériau (par exemple les électrons de l'orbitale $2p$ du silicium pur ont une énergie de liaison 99 eV, alors que dans l'état oxydé Si-O₂ leur énergie de liaison est d'environ 103 eV). L'attribution des états de liaisons peut être faite sur un modèle prenant en compte l'électronégativité des atomes voisins de l'atome émetteur (modèle que l'on utilisera par la suite). Les spectres de photoémission se présentent sous la forme de pics dont l'aire intégrale est proportionnelle à la concentration dans le volume du matériau sondé. Notons enfin que l'épaisseur sondée e est liée à l'angle de collection des photoélectrons θ par la relation suivante :

$$e = 3 \cdot \lambda \cdot \sin(\theta) \quad (3.8)$$

λ étant le libre parcours moyen inélastique des photoélectrons (qui dépend de l'atome émetteur et du matériau traversé) exprimé en nm.

Les mesures ont été effectuées dans un spectromètre S-Probe de la marque Surface Science Instruments (pression de 5×10^{-7} Pa), en utilisant une source de rayons X monochromatique Al K α d'énergie 1486.6 eV et une résolution énergétique de 0,71 eV. L'angle de collection θ est égal à 15°. Le libre parcours moyen est approximé par la loi semi-empirique établi par Sean et Dench [123] (calcul du libre parcours moyen pour les composés inorganiques) :

$$\lambda(nm) = 2170 \frac{a}{E_l^2} + 0,72(a^3 \times E_l)^{1/2} \quad (3.9)$$

Avec a épaisseur d'une monocouche du matériau traversé (en nm). Après calcul du libre

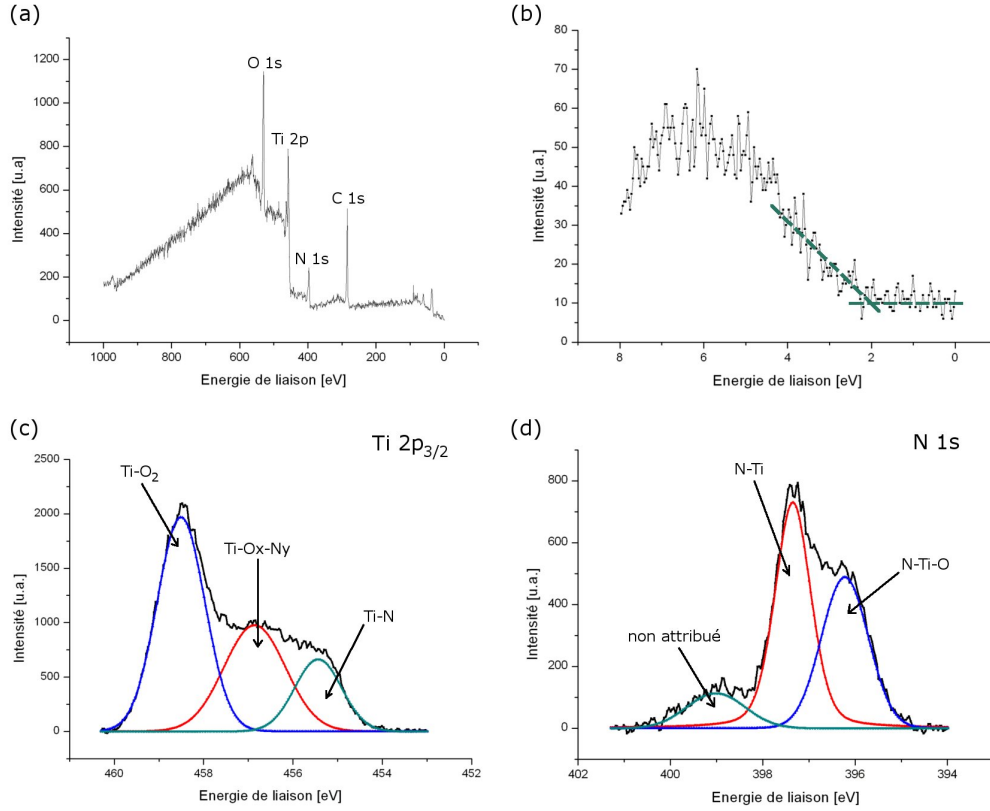


FIG. 3.14 – Spectres acquis sur l'échantillon. (a) représente le spectre général sur la gamme 0-1000 eV avec les éléments identifiés, (b) le spectre de la bande de valence, (c) et (d) les spectres haute résolution respectivement des raies $Ti\ 2p_{3/2}$ et $N\ 1s$ avec les états de liaisons attribués. Le spectre de la bande de valence (b) est réalisé après nettoyage de l'échantillon in-situ.

parcours pour chacun des éléments en présence, on obtient une profondeur moyenne sondée e :

$$e < 2\ nm \quad (3.10)$$

Le spectre général de l'échantillon, le spectre de la bande de valence et les spectres haute résolution pour les raies $2p_{3/2}$ du titane et $1s$ de l'azote sont présentés en figure 3.14.

Le spectre général confirme la présence du titane et de l'azote, mais aussi de l'oxygène et du carbone. Il est normal de trouver ces deux derniers éléments car se forme naturellement à l'air une couche de contamination carbonée en surface de tout échantillon. Le spectre de la raie $Ti\ 2p_{3/2}$ a été déconvolué en 3 raies distinctes :

- la raie de plus basse énergie (455,3 eV) est attribuée à un état de liaison Ti-N,
- la raie de plus haute énergie (458,5 eV) est attribuée à un état de liaison Ti-O₂,
- une raie intermédiaire (456,8 eV) attribuée à un état oxynitruré de type Ti-O_x-N_y.

Ces hypothèses sont confortées par les résultats de la littérature [124,125] et se confirment sur le spectre haute résolution $N\ 1s$ sur lequel des états de liaisons nitrure (397,4 eV) et oxynitrure (396,2 eV) apparaissent. Le modèle d'oxydation native que l'on peut trouver dans la littérature (proposé par Saha et al. [126]) semble s'appliquer à notre situation (figure 3.15).

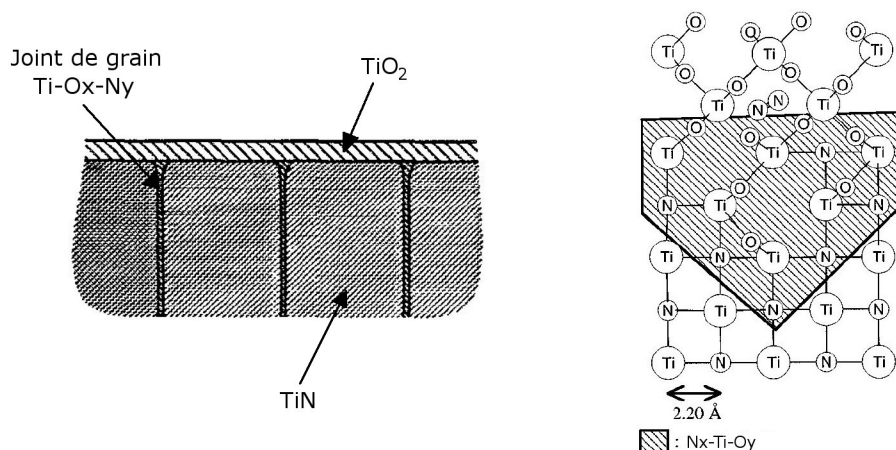


FIG. 3.15 – (Gauche) Modèles d'oxydation native proposé par Saha et al. [126] et d'oxydation des joints de grain proposé par Esaka et al. [125].

L'hypothèse d'un oxyde TiO_2 est de plus confirmée par le spectre de la figure 3.14 b. Le niveau de Fermi étant étalonné sur le spectromètre à 0 eV, les états peu énergétiques correspondent aux états peuplant la bande de valence en extrême surface, c'est pourquoi on parle de « spectre de la bande de valence ». La résolution énergétique de l'appareil utilisé n'est pas assez bonne pour déterminer avec précision la position des états électroniques, néanmoins ce spectre permet de voir l'existence d'une bande interdite : absence d'états électroniques jusqu'au tour de 2 eV (déterminé par le croisement des deux lignes pointillées), qui s'explique par le fait que TiO_2 est un semiconducteur avec une largeur de bande interdite d'environ 3 eV.

L'analyse XPS nous a permis de déterminer les différents états d'oxydation de notre couche de TiN mais ne donne pas d'informations sur la continuité ou l'homogénéité de la couche d'oxyde natif.

3.3.3.1.3 La spectrométrie de masse des ions secondaires La spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS pour Secondary Ions Mass Spectrometry) est un procédé d'analyse de surface qui consiste à bombarder la surface de l'échantillon à analyser avec un faisceau d'ions. L'échantillon est alors pulvérisé, et une partie de la matière pulvérisée est ionisée. Ces ions secondaires sont alors accélérés vers un spectromètre de masse qui permettra de mesurer la composition élémentaire ou isotopique de la surface de l'échantillon. Le tri des ions secondaires peut être réalisé par deux types de spectromètres :

- soit à temps de vol (ToF-SIMS pour Time of Flight),
- soit magnétique (SIMS magnétique).

Du fait de la pulvérisation de la surface de l'échantillon, la technique permet la reconstitution de profils en profondeur jusqu'à une profondeur de 10 μm . Lorsque le faisceau primaire a une énergie d'impact inférieure à 500 eV, la résolution en profondeur est de l'ordre du nanomètre. En imagerie par balayage, la résolution est de 100 à 200 nm (volume d'émission ionique) avec une taille de spot minimale de 50 nm.

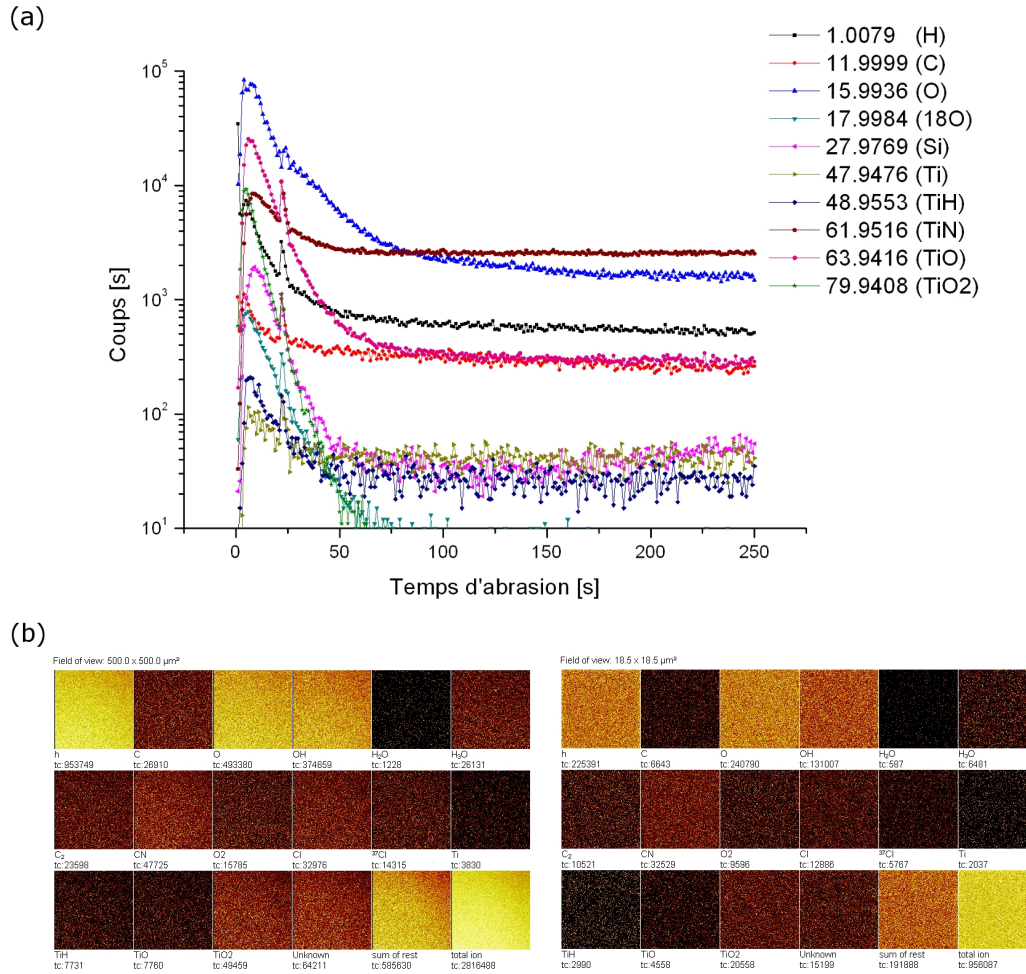


FIG. 3.16 – (a) Profil en profondeur des différents ions détectés avec les états de liaisons attribués, en accord avec les mesures XPS. (b) Cartographies en surface des éléments pour différentes fenêtres (sans préparation de surface).

Les mesures ont été réalisées dans un spectromètre de masse à temps de vol ION-TOF. Des cartographies de l'échantillon à différentes profondeurs ont été réalisées en utilisant un faisceau d'ions électropositifs Cs^+ à une énergie de 500 eV, et un faisceau vecteur d'ions Bi^+ à 25 keV pour l'analyse. Des profils en profondeur ont été réalisés en utilisant un faisceau d'ions Cs^+ à des énergies de 500 eV et 2 keV en balayant une zone de $300 \times 300 \mu\text{m}^2$, et un faisceau vecteur d'ions Bi^+ à 25 keV pour l'analyse réduite à l'aide d'un diaphragme à une zone de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. L'intérêt de diminuer la taille de la zone d'analyse est de s'assurer d'avoir un profil d'abrasion de l'échantillon plat.

La figure 3.16 présente le profil en profondeur établi sur TiN, ainsi que des cartographies en surface. Le profil représente la détection en éléments réalisée durant 250 secondes, sachant que la couche de TiN a été entièrement gravée au bout de 1000 secondes. Les ions étant triés en fonction de leur masse moléculaire, l'attribution est faite en accord avec les données XPS. Les profils viennent confirmer les analyses XPS : pic de TiO_2 en surface avec une composante TiO en profondeur non négligeable.

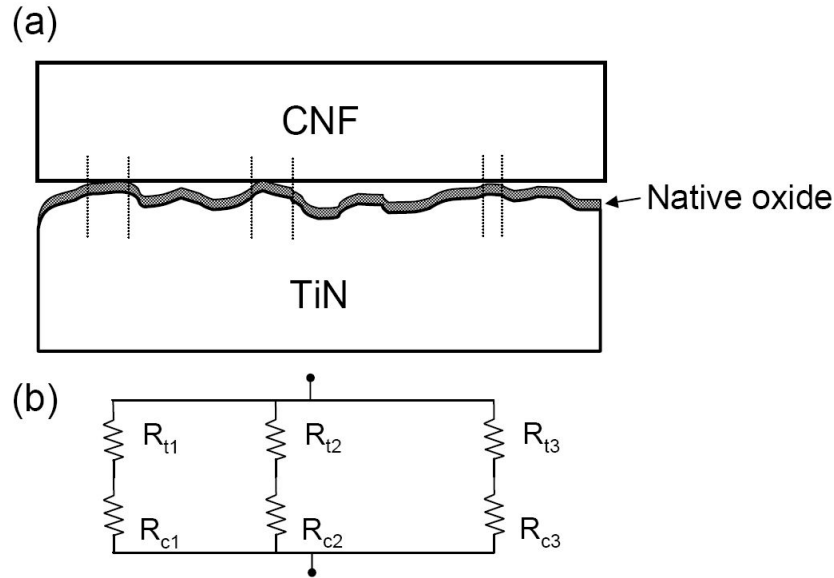


FIG. 3.17 – Contact d’une nanofibre avec la couche de TiN recouverte d’un oxyde natif (a) et modèle électrique équivalent considéré pour les calculs (b). Adapté de [127].

Les cartographies en surface ont été effectuées pour des fenêtres d’analyse de dimensions variables et avec différents pré-traitements de la surface (retrait des premières couches atomiques en surface ou non). Quelque soit le pré-traitement la cartographie des ions attribués TiO_2 semble homogène en surface : l’oxydation native semble par conséquent continue sur la surface de l’échantillon (la surface ne semble pas partiellement oxydée).

Ces analyses nous ont permis de montrer que les nanofibres poussent sur une surface naturellement rugueuse, avec en plus un oxyde natif continu en surface (cf. figure 3.15). Ces deux éléments sont à prendre en compte dans la modélisation de la surface.

3.3.3.2 Modélisation

Les observations nous conduisent donc à considérer deux types de résistances : la résistance de constriction R_C évoquée dans le premier chapitre et une résistance tunnel R_T liée à l’oxyde natif interfacial. La résistance de constriction est donc une résistance simplement liée aux passages des électrons entre deux matériaux à travers une surface réduite, et la résistance tunnel que nous définissons ici dépend également de cette même surface. On ne peut donc pas en théorie dissocier ces deux effets mais pour la simplification du problème nous choisissons d’adopter cette démarche pour deux raisons : premièrement nous supposons que la couche d’oxyde est suffisamment mince pour que la constriction s’effectue principalement dans le matériau non oxydé et deuxièmement nous ne savons pas traiter les deux phénomènes simultanément. La modélisation du système est représentée sur la figure 3.17. La nanofibre est en contact avec la couche de TiN au moyen de nanocontacts à cause de la rugosité, de façon indirecte à cause de la couche d’oxyde.

3.3.3.2.1 Résistance de constriction Nous nous trouvons ici dans un cas de figure où les dimensions du contact peuvent être variables : elles peuvent aller du nanomètre jusqu'à quelques dizaines de nanomètres (le diamètre de la nanofibre). On se trouve donc à mi-chemin entre les modèles de Sharvin et Maxwell où l'utilisation de l'un ou l'autre modèle ne décrit pas convenablement le comportement à l'interface. Cette "frontière" entre les deux modèles a été étudiée par Mikrajuddin et al. [128] dans un premier temps, puis Kogut et Komvopoulos [127,129] ont par la suite affiné le modèle afin d'assurer la continuité entre les modèles de Sharvin et de Maxwell. Ils ont traité en particulier le cas de deux surfaces rugueuses en contact :

$$R_C = \frac{4(\rho_1 + \rho_2)\lambda}{9\pi r^2} + \frac{\rho_1 + \rho_2}{2\pi r} \int_0^\infty \exp(-x\lambda/r) \text{sinc}(\pi x) dx \quad (3.11)$$

Avec ρ_1 et ρ_2 les résistivités des matériaux en contact, $\lambda = (\lambda_1 + \lambda_2)/2$ la moyenne des libres parcours moyens de chaque matériau et r le rayon de contact. Cette relation s'approche de la relation théorique de Vexler [130] décrivant la mise en contact de deux milieux semi-infinis à travers une surface aux dimensions définies. Cette relation peut également s'exprimer sous une forme analytique :

$$R_C = \frac{4(\rho_1 + \rho_2)\lambda}{9\pi r^2} + \frac{\rho_1 + \rho_2}{2\pi r} \arctan(r/\lambda) \quad (3.12)$$

Lorsque r est grand devant λ , le deuxième terme tend vers $(\rho_1 + \rho_2)/4r$ et on retrouve la résistance de Maxwell (avec le premier terme négligeable).

La résistivité de la couche de TiN est déterminée par mesure 4 pointes et donne $\rho_{TiN} = 1,5 \times 10^{-5} \Omega \cdot cm$. On en déduit le libre parcours moyen à partir de la relation $\rho \times \lambda = 10^{-15} \Omega \cdot m^2$, ce qui donne un libre parcours moyen de $6,7 \times 10^{-7} cm = 6,7 nm$. Pour la nanofibre, rappelons que le pied de la nanofibre était constitué de plans graphitiques parallèles à la surface sur les 50 premiers nm. On considère donc le transport à cette interface est déterminé par ces feuillets, et que la résistivité vaut la résistivité perpendiculaire aux plans basaux, soit $\rho_{CNF} = \rho_c = 4 \times 10^{-2} \Omega \cdot cm$. La même hypothèse est faite sur le libre parcours moyen : $\lambda_{CNF} = \lambda_c$. La nanofibre n'étant pas un « métal », le libre parcours ne peut être calculé à partir de la formule citée précédemment ($\rho \times \lambda \neq 10^{-15} \Omega \cdot m^2$). Nous avons calculé un ordre de grandeur à partir des travaux de Wallace [131] qui a calculé la résistivité et le libre parcours moyen électronique dans le graphite. La résistivité calculée est de $5 \times 10^{-5} \Omega \cdot cm$, proche de la valeur de résistivité parallèle aux plans basaux ($\rho_a = 4 \times 10^{-5} \Omega \cdot cm$), et le libre parcours moyen calculé vaut $\lambda = 3 \times 10^{-6} cm$. Le produit de ces deux valeurs vaut $1,5 \times 10^{-10} \Omega \cdot cm^2$. Nous avons postulé qu'il est le même pour le produit du libre parcours moyen et de la résistivité dans le sens perpendiculaire, λ_c est calculé par :

$$\lambda_c = \frac{1,5 \times 10^{-10}}{\rho_c} \quad (3.13)$$

Ce qui donne $\lambda_c = 2,7 \times 10^{-8} cm = 0,27 nm$, proche de la distance inter-plans de carbone de 0,34 nm. Le but de ce calcul n'est pas de déterminer avec précision le libre parcours moyen mais de montrer qu'il est négligeable devant celui des électrons dans TiN, et que par conséquent $\lambda_{TiN} + \lambda_{CNF} \approx \lambda_{TiN}$.

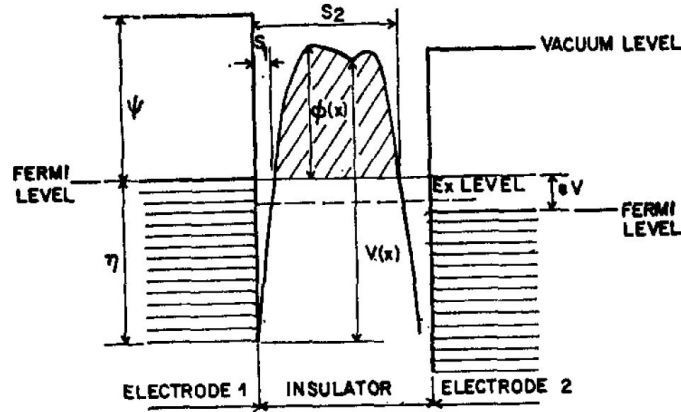


FIG. 3.18 – Barrière générale dans un film isolant entre deux métaux d'électrodes [132].

3.3.3.2.2 Résistance tunnel Les analyses physiques montrent qu'une couche continue de TiO_2 se trouve en surface, mais ne donne pas d'informations sur l'épaisseur de cette couche d'oxyde (nous savons seulement qu'elle est inférieure à 2 nm, épaisseur au-delà de laquelle les photoélectrons associés aux orbitales $\text{Ti } 2p$ ne peuvent ressortir du matériau sans subir d'interactions). Pour simplifier le problème nous supposons par la suite que l'épaisseur de l'oxyde est constante sur l'ensemble de l'échantillon, puis discuterons après cette hypothèse.

La caractéristique I-V présentée dans §3.2 est linéaire (comportement ohmique) pour un domaine de tension centré autour de 0 V, puis s'écarte de cette linéarité pour des tensions plus élevées. Cette courbe peut être caractéristique d'un transport de type tunnel direct. La densité de courant tunnel J (en A/cm^2) peut être estimée par la formule de Simmons [132] :

$$J = [6,2 \times 10^{10} / (\beta \Delta e)^2] \{ \bar{\varphi} \exp(-1,025 \beta \Delta e \bar{\varphi}^{1/2}) - (\bar{\varphi} + V) \exp(-1,025 \beta \Delta e (\bar{\varphi} + V)^{1/2}) \} \quad (3.14)$$

Avec β le facteur de correction (associé à la forme de la barrière), Δe la largeur de la barrière au niveau de Fermi (en Å), $\bar{\varphi}$ la hauteur moyenne de barrière (en V) et V la tension de polarisation.

On choisit de se placer dans le cas simple d'une barrière rectangulaire, ce qui fait que le facteur de correction β sera égal à 1, la largeur de barrière Δe vaudra l'épaisseur de la couche d'oxyde e et que la hauteur moyenne de barrière $\bar{\varphi}$ sera prise égale à la hauteur de barrière rectangulaire φ_0 . Simmons propose dans ce cas-là une expression « simplifiée » de l'équation 3.14 :

$$J = 3,16 \times 10^{10} \varphi_0^{1/2} (V/e) \exp(-1,025 e \varphi_0^{1/2}) \quad (3.15)$$

Cette équation est valable pour des tensions de polarisation proche de 0 ($V \simeq 0$). Le choix de cette formule n'est pas rigoureusement correct d'un point de vue mathématique (nos mesures ayant été effectuées à 500 mV), mais n'affecte pas le raisonnement qui suit et les conclusions qui seront tirées (le choix de cette formule fait l'objet de l'annexe B). La résistance tunnel R_T se calcule ensuite de la façon suivante :

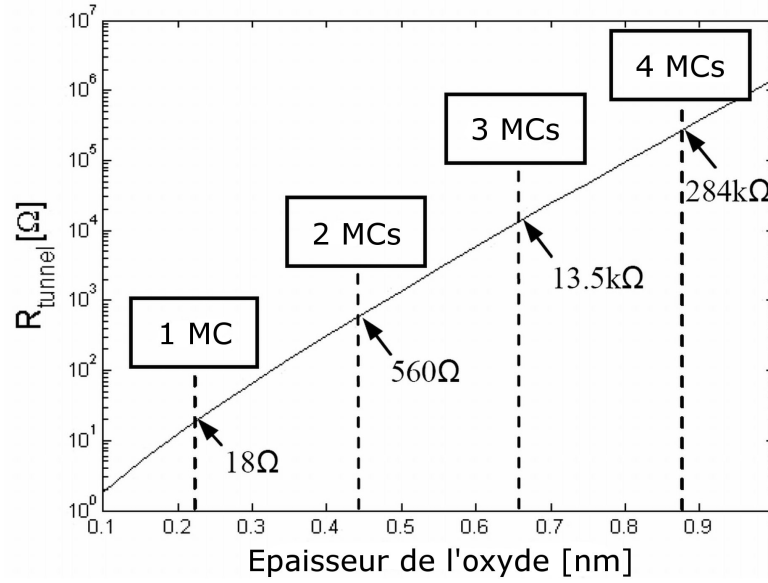


FIG. 3.19 – Tracé de la résistance tunnel en fonction de l'épaisseur d'oxyde pour un rayon de contact de 40 nm, calculée à partir de la formule de Simmons. Les résistances sont données par nombre de monocouches (MCs).

$$R_T = \frac{V}{J \cdot S} = \frac{e \times \exp(1,025e\varphi_0^{1/2})}{3,16 \times 10^{10}\varphi_0^{1/2} \cdot S} \quad (3.16)$$

L'oxyde de titane TiO_2 est un semiconducteur dit "à grand gap". Sa largeur de bande interdite E_g est de 3 eV et un travail de sortie de l'ordre de 4,2 eV. Le nitrure de titane a également un travail de sortie de l'ordre de 4,2 eV, et le travail de sortie de la nanofibre, étant inconnu, va être pris égal à celui du graphite (environ 4,5 eV). On considère donc que la hauteur de barrière à franchir vaut $\varphi_0 = E_g/2 = 1,5 \text{ eV}$ (on suppose le niveau de Fermi positionné au milieu de la bande interdite). L'épaisseur d'une monocouche de TiO_2 égalant 0,22 nm, on peut calculer la résistance tunnel R_T en fonction du nombre de monocouches d'oxyde à traverser pour une nanofibre pleinement contactée (fig. 3.19).

La résistance tunnel prend des valeurs discrètes très largement supérieures au kΩ au delà de 2 monocouches, cela ne peut donc pas expliquer les faibles valeurs expérimentales obtenues (jusqu'à 6 kΩ). Seuls les cas à 1 ou 2 monocouches sont possibles dans l'hypothèse d'une oxydation homogène et continue.

3.3.3.2.3 Somme des résistances de constriction et tunnel Le calcul de la résistance de contact totale $R_{\text{CNF-TiN}}$ est donc mené pour les cas d'une ou deux monocouches et représenté en figure 3.20.

Les résistances s'échelonnent entre 2,5 kΩ pour une nanofibre pleinement contactée (c'est-à-dire contactée à une surface parfaitement plane, $S = \pi r^2$ avec $r = 40 \text{ nm}$) à 1 monocouche d'oxyde, jusqu'au MΩ pour un contact d'1 nm de rayon sur 2 monocouches d'oxyde.

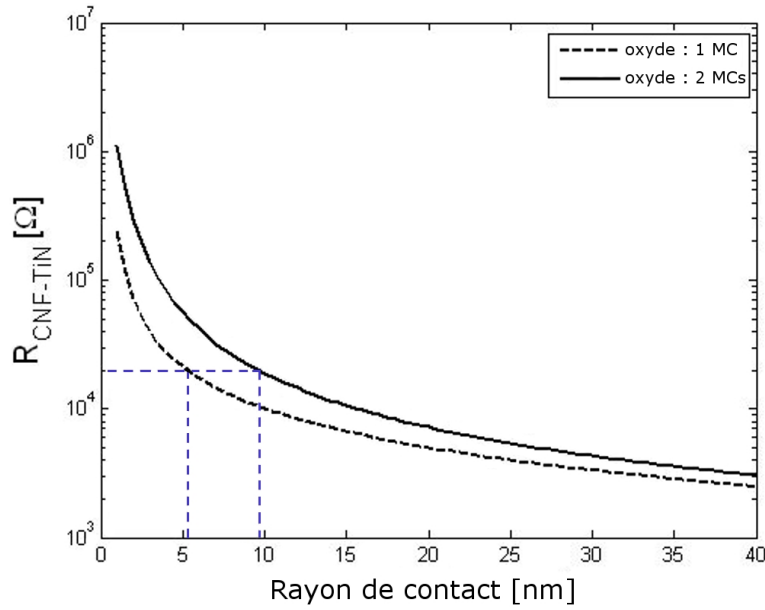


FIG. 3.20 – Tracé de la résistance de contact entre la nanofibre et le substrat $R_{CNF-TiN} = R_C + R_T$ en fonction du rayon de contact, considérant 1 ou 2 monocouches d'oxyde. Les pointillés représentent les 2 couples {rugosité, oxydation} possibles pour une résistance de 20 kΩ.

3.3.4 Somme des contributions et discussion

Si l'on somme toutes les contributions évaluées, on obtient dans le cas d'une nanofibre idéalement contactée (c'est-à-dire avec un rayon de contact de 40 nm, et une épaisseur d'oxyde en surface de la couche de TiN égale à 2 monocouches) :

$$R_{total} = \sum R_i = 9,0 \text{ k}\Omega \pm 1,5 \text{ k}\Omega \quad (3.17)$$

Ce qui est très légèrement supérieur aux plus basses valeurs expérimentales mesurées (7,0 kΩ). Cela peut s'expliquer par une des deux approximations faites :

- sur le diamètre, qui n'est pas rigoureusement de 80 nm,
- sur la résistivité au pied de la nanofibre : les plans graphitiques s'incurvant légèrement en périphérie de la nanofibre, cela peut favoriser la conduction et abaisser la résistivité.

La « théorie » que nous avons fondée sur l'importance du contact entre le pied de la nanofibre et le substrat explique par la suite la dispersion de valeurs observées : la résistance de contact est largement dominante si le contact n'est pas de qualité, et plus une surface sera rugueuse et oxydée, plus la résistance sera grande. Cela peut aller jusqu'à l'absence de contact direct entre le substrat et la nanofibre, ce qui expliquerait pourquoi des valeurs de l'ordre du GΩ sont mesurées. Cela explique également que nous n'ayons pas observé de dépendance de la résistance au diamètre de la nanofibre, cette dépendance étant masquée par la résistance de contact. Cette explication est également en bon accord avec les observations de Melechko [6] sur la fragilité des nanofibres à leur pied et leur tendance à se désolidariser du substrat lorsqu'une contrainte est appliquée. Dans notre cas, la contrainte pourrait venir de la silice lors de l'étape de réticulation.

Nous avons fait l'hypothèse pour les besoins du calcul que l'oxydation était homogène sur

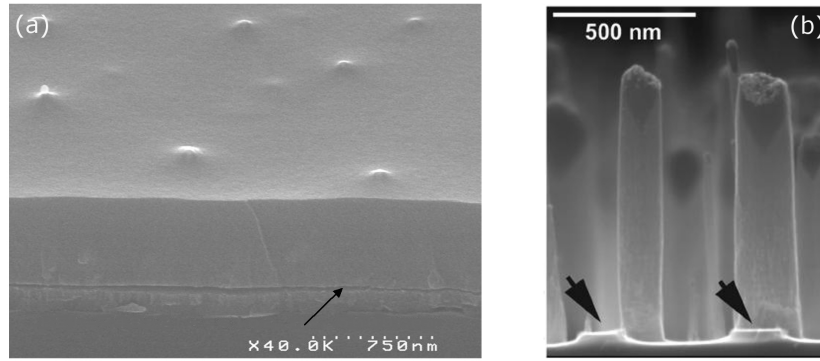


FIG. 3.21 – (a) Image MEB (réalisée au LITEN) montrant un décollement de la couche de silice (enrobant les nanofibres) du substrat. La nanofibre peut se “couper” comme illustré sur (b) (extraite de [6]).

l'ensemble de l'échantillon. Au vu de l'épaisseur de l'oxyde ceci est difficile à vérifier. Il est très probable que localement se trouvent plus de 2 monocouches atomiques d'oxyde, ce qui augmenterait considérablement la résistance tunnel d'une nanofibre contactée au-dessus. Ainsi pour une résistance donnée on peut trouver plusieurs couples {rugosité, oxydation}, et il semble peut-être plus probable qu'une nanofibre présentant, par exemple, une résistance de contact de 20 k Ω ait poussé sur 2 monocouches d'oxydes et se trouve contactée par un disque de 10 nm de rayon, plutôt que sur 1 monocouche d'oxyde avec un rayon de contact de 5 nm (cf. figure 3.20). Le but de cette étude est davantage de mettre en évidence l'importance des deux paramètres rugosité et oxydation, plutôt que d'associer des couples de valeurs {rugosité, oxydation} à une valeur de résistance donnée. Enfin, notons que la considération d'une barrière tunnel dans notre modèle peut expliquer la non linéarité des courbes I-V observées pour les valeurs de tension élevées, le transport par effet tunnel suivant une loi exponentielle, du à l'amincissement de la largeur de la barrière pour de fortes polarisations (cf. equation 3.14).

3.4 Validation du modèle / amélioration du contact

Les travaux de thèse concernant la partie validation du modèle et amélioration du contact ont souffert du manque d'échantillons du à la perte de procédé (évoqué dans le chapitre II). Néanmoins nous allons présenter les premiers résultats obtenus. Afin de valider le modèle que nous avons établi, les traitements suivants ont été imaginés :

- (a) utilisation d'un matériau d'électrode moins rugueux (par exemple Ti) ou rugosification de la surface avant dépôt du catalyseur et croissance,
- (b) recuit (classique ou de type RTA) après croissance sous atmosphère neutre,
- (c) nettoyage de la surface de TiN avant dépôt du catalyseur et croissance.

Le traitement (a) avait pour but de conforter l'hypothèse sur le rôle de la rugosité de la surface. L'utilisation du Ti en tant qu'électrode aurait pu diminuer les résistances, alors que rugosifier la surface réduirait l'aire de contact entre nanofibre et substrat, et par conséquent augmenterait la résistance. Malheureusement aucune des deux expériences n'a pu être réalisée

pour la raison évoquée précédemment. Quant au traitement (b), nous n'avions à priori aucune idée de l'effet du recuit : la littérature a souvent montré qu'il était bénéfique et permettait de diminuer les résistances, en particulier pour des croissances de nanotubes sur TiN. Néanmoins nous sommes en présence d'un oxyde interfacial dont l'évolution sous recuit nous est inconnue. Enfin, L'idée derrière le traitement (c) est d'enlever l'oxyde natif de TiO_2 se trouvant en surface de la couche de TiN avant dépôt de Ni et croissance.

3.4.1 Recuit

Deux types de recuit (sous 2 atmosphères différentes) ont été testés, à 800°C pendant 20 minutes sous Ar. Le premier type de recuit est effectué sous pression réduite (assurée par une pompe primaire), le deuxième type est effectué sous pression atmosphérique. Les échantillons subissant l'un ou l'autre traitement thermique font ensuite l'objet de la procédure de préparation de dispositifs donnée dans le chapitre II. Cependant, lors de l'étape de gravure HF finale la couche SiO_2 + nanofibres est dissoute dans la solution après quelques secondes de traitement (des morceaux de la couche flottent dans la solution avant dissolution complète). L'échantillon après nettoyage présente l'aspect d'un échantillon recouvert d'une couche de TiN (couleur orange). Pour comprendre ce qui s'est passé, des échantillons Si/Ti/TiN après recuit haute température ont été caractérisés par XPS. L'angle de collection des électrons étant de 35° , la profondeur sondée est d'environ 3 à 4 nm. L'analyse quantitative a montré une concentration en azote à la limite de détection, et le spectre de la raie N 1s révèle l'absence de la liaison Ti-N. L'hypothèse émise est que l'azote ait "désorbé" de l'échantillon, laissant place à une couche de TiO_2 plus épaisse et réactive à l'attaque HF. Si cette hypothèse s'avérait exacte, cela signifie que la résistance tunnel aurait augmenté, contrairement aux bienfaits attendus d'un recuit rapportés dans la littérature.

Néanmoins nous n'avons pas pu évaluer l'impact du recuit sur les caractéristiques électriques, par manque d'échantillons.

3.4.2 Désoxydation

Pour étudier l'effet d'une désoxydation préalable de la couche de TiN avant dépôt du catalyseur et réalisation de la croissance, un échantillon est plongé avant dépôt de Ni dans une solution concentrée HF 12% pendant 30 secondes. Après rinçage, l'échantillon est ensuite immédiatement introduit dans le bâti de dépôt du catalyseur avec un échantillon témoin n'ayant pas subi le traitement HF. La croissance est réalisée selon les conditions de croissance définies dans le chapitre II. Les 2 échantillons ont ensuite suivi la même préparation afin d'être caractérisés. Un histogramme établi sur les nanofibres dont la résistance est inférieure à $100\text{ k}\Omega$ est présenté sur la figure 3.22.

Bien que cet essai n'ait été réalisé que sur un seul échantillon (une trentaine de nanofibres mesurées), il semble que le pré-traitement HF diminue globalement les résistances mesurées : 15% des nanofibres présentent une résistance inférieure à $10\text{ k}\Omega$ après traitement HF, contre aucune nanofibre sans traitement HF. Ceci conforte l'hypothèse sur le rôle de l'oxyde natif. Néanmoins, cette observation est à prendre avec précautions, la mesure n'ayant été réalisée que sur un seul échantillon.

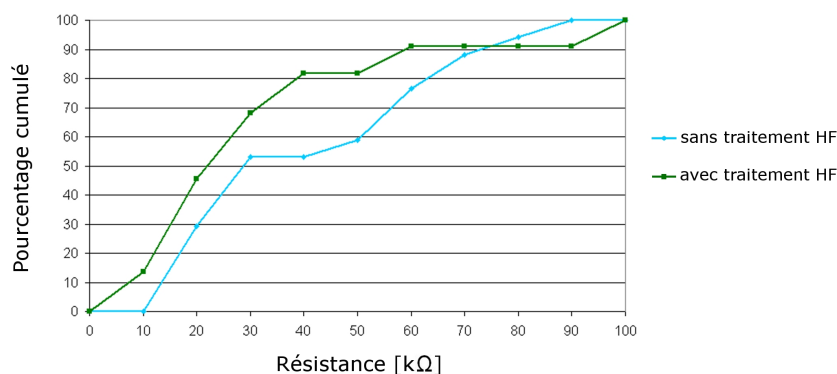


FIG. 3.22 – Histogramme des résistances de nanofibres mesurées avec ou sans pré-traitement HF.

3.5 Exemple d'intégration : le via à nanofibre

Le projet ANR2005 Nanoréseaux comptait parmi les objectifs fixés ceux de démontrer la faisabilité d'interconnexions à nanotubes ou nanofibres de carbone et d'évaluer l'intérêt d'une technologie à nanotubes. C'est donc dans le contexte de ce projet qu'ont été réalisés des vias à nanofibres de carbone. L'intérêt de cette intégration se situe également au niveau de l'étude de l'influence de la préparation sur la mesure électrique : sur les échantillons "pleine couche", il n'est pas impossible que la silice stocke des charges et joue d'une quelconque manière sur les résultats obtenus. L'absence de préparation post-croissance pour la caractérisation dans le cas des nanofibres dans les vias permettra de répondre à cette interrogation.

Les échantillons ont été fabriqués par ST Tours et les croissances effectuées au LITEN. Des trous de 100 nm de diamètre ont été gravés dans une couche de SiO_2 pour déboucher sur une couche de TiN enterrée. Ces trous ont été réalisés sur des substrats de la microélectronique contenant des interconnexions verticales en cuivre (fig. 3.23), afin de vérifier la compatibilité d'un procédé de croissance en présence de cuivre (compatibilité "Back End").

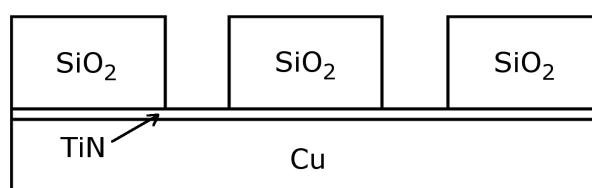


FIG. 3.23 – Schéma de la structure. Les trous débouchent sur une ligne de Cu enterrée sur laquelle a été déposée une couche de TiN.

Les dépôts de catalyseur et les croissances ont ensuite été réalisés au laboratoire : le catalyseur Ni déposé par évaporation est localisé au fond des vias, et la croissance est ensuite effectuée dans le réacteur PECVD selon des conditions expérimentales ajustées pour permettre la croissance tout en évitant la diffusion du cuivre. Les résultats sont présentés sur la figure 3.24.

Le taux de croissance dans les vias selon les observations MEB effectuées est de 100%, chaque via contient de plus exactement une et une seule nanofibre. Le diamètre moyen constaté, de l'ordre

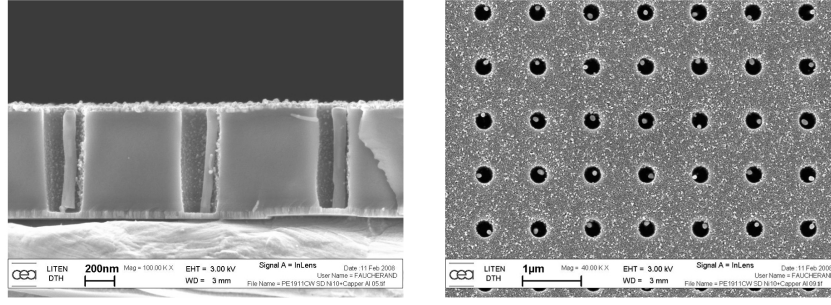


FIG. 3.24 – Images MEB montrant la réalisation d’interconnexions dans le cadre du projet ANR Nanoréseaux.

de la centaine de nm, est légèrement supérieur à celui obtenu sur des croissances en pleine couche. Un échantillon a été collé à une pastille métallique avec de la laque d’argent puis mesuré par SSRM ($V_{polar} = 1 V$). La figure 3.25 illustre les mesures effectuées sur l’échantillon. Le taux de pontage électrique est élevé : sur 42 vias mesurés (image du haut) seulement 1 via ne montre pas de passage de courant. Les valeurs de résistances s’échelonnent depuis 8 k Ω jusqu’à quelques M Ω , avec environ 40% des nanofibres présentant une résistance inférieure à 100 k Ω . On constate par contre ici que la mesure “endommage” l’échantillon : les valeurs de résistance mesurées pour une même zone lors du second balayage sont globalement plus élevées que lors du premier balayage (12 des 15 nanofibres mesurées lors des deux balayages ont une résistance qui augmente). On constate donc bien premièrement que la dispersion obtenue sur les structures à vias est la même que pour les échantillons pleine couche : le dépôt de silice n’impacte donc pas sur la mesure. De plus, le dépôt de celle-ci est utile : en l’absence de silice la nanofibre est libre de bouger sous l’action d’une force latérale (celle exercée par la pointe AFM lors du balayage) comme cela est le cas dans les vias, ce qui fragilise le pied des nanofibres comme l’a fait observer Melechko [6].

Pour finir, on peut comparer ces vias à nanofibres à des vias en cuivre pour voir s’ils en sont des compétiteurs sérieux pour les prochaines générations d’interconnexions, en ce qui concerne les aspects densité de courant et résistance. La densité de courant véhiculée par une nanofibre vaut :

$$J = \frac{I}{S} = \frac{V_{polar}}{R} \times \frac{4}{\pi \cdot D^2} \quad (3.18)$$

Avec I le courant, R la résistance, S la section de la nanofibre et D le diamètre. Pour la moins résistive des nanofibres (8 k Ω), la densité de courant J vaut $2 \cdot 10^{-6} A/cm^2$, de l’ordre de grandeur de celle à partir de laquelle le cuivre connaît des phénomènes d’électromigration. L’intérêt de la nanofibre est donc prouvé sur cet aspect. Le calcul montre que la résistance attendue pour un via en cuivre de cette dimension est de l’ordre de 10 Ω , soit nettement inférieure à celles que nous avons mesurées sur les nanofibres. Nous n’avons pas évalué l’apport des nanofibres sur l’aspect conductivité thermique des vias, qui comme nous l’avons vu dans le chapitre I est un critère important.

Il semble donc qu’en l’état une technologie via à nanofibres ne puisse pas concurrencer les vias en cuivre.

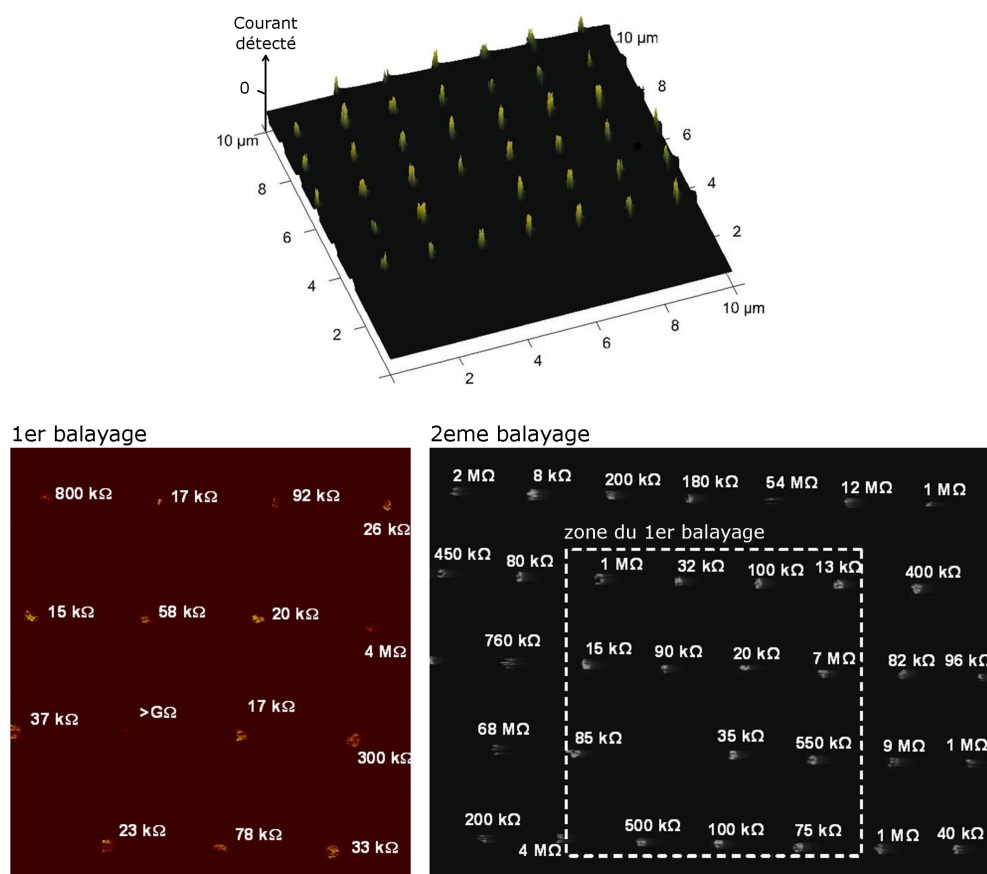


FIG. 3.25 – (Haut) cartographie en vue 3D montrant la détection du courant, localisée au niveau des vias. (Bas) Images électriques donnant les valeurs de résistances associées à chaque via lors du premier balayage et deuxième balayage (la zone couverte lors du second balayage est plus large, le carré en pointillés représente celle balayée la première fois).

3.6 Conclusion

Les échantillons à nanofibres de carbone ont été caractérisés par SSRM, module de l'AFM à détection de courant permettant la détection de courant sur une très large gamme, depuis le nA jusqu'au mA. L'analyse statistique menée sur les échantillons a montré que les résistances mesurées prennent des valeurs s'échelonnant depuis 7 k Ω , jusqu'à plusieurs G Ω , avec en moyenne la moitié des nanofibres présentant une résistance inférieure à 100 k Ω . Nous avons montré que cette dispersion de valeurs constatée ne s'explique pas par une variation de la résistance intrinsèque d'une nanofibre à l'autre, ni par un contact de mauvaise qualité entre la pointe de l'AFM et les nanofibres sondées, mais par un contact entre TiN et nanofibre de mauvaise qualité. Les caractérisations physiques (XPS, AFM, SIMS) effectuées la couche de TiN sous-jacente ont révélé une surface rugueuse et oxydée, et le développement d'un modèle (à partir de ceux proposés dans la littérature) nous a permis de conclure que la rugosité et l'oxydation de la couche de TiN jouent un rôle décisif dans la qualité du contact. La rugosité diminue la surface de contact entre la nanofibre et le substrat (et par conséquent le courant véhiculé) alors que la fine couche d'oxyde en surface vient jouer le rôle de barrière tunnel. Notre interprétation [133] a été confortée à posteriori par le groupe de Yamada [134] qui a également mis en évidence le rôle joué par un oxyde interfacial entre substrat et nanofibre (comme nous le verrons dans le chapitre V).

Ces constatations pourront constituer une piste de réflexion pour l'interprétation des résultats sur les dispositifs à nanotubes de carbone, constituant des systèmes un peu plus complexes que celui à nanofibres. Le chapitre suivant va s'intéresser à la caractérisation des nanotubes de carbone intégrés dans les deux types de dispositifs présentés dans le chapitre II, et l'interprétation des résultats obtenus.

Chapitre 4

Caractérisation des dispositifs à nanotubes

Sommaire

4.1	Introduction	103
4.1.1	Protocoles expérimentaux	103
4.1.2	Obtention et reproductibilité d'une mesure	104
4.2	Caractérisation des structures transistor	106
4.2.1	Mesures électriques	106
4.2.2	Modélisation	114
4.2.3	Caractérisation physique par XPS	117
4.2.4	Bilan sur les structures transistor	117
4.2.5	Application transistor	117
4.3	Caractérisation des structures HGTS	121
4.3.1	Mesures électriques	121
4.3.2	Modélisation	124
4.3.3	Caractérisation physique des interfaces	127
4.4	Discussion des résultats obtenus sur les deux types de structures	130
4.5	Conclusions	130

Nous traitons dans cette partie la caractérisation des dispositifs à nanotubes présentés dans le chapitre II. Après une brève présentation du protocole opératoire et de la façon dont ont été effectuées les caractérisations électriques (cette thèse s'articulant essentiellement sur l'aspect électrique), nous présenterons et discuterons les résultats respectivement obtenus sur les structures transistor et les structures HGTS. Une modélisation des courbes expérimentales sera également effectuée, et des caractérisations viendront conforter les conclusions formulées.

4.1 Introduction

4.1.1 Protocoles expérimentaux

Pour chaque type de structure un protocole de caractérisation a été mis en place :

- Structures transistor : après croissance les échantillons sont observés au MEB pour identifier les dispositifs d'intérêt, puis caractérisés électriquement.

- Structures HGTS : les structures sont seulement testées électriquement conformément à la procédure de caractérisation mise en place dans le cadre du projet CarbOnChip. Quelques clichés MEB pour vérifier que la croissance a eu lieu sont parfois réalisés avant caractérisation.

Les mesures électriques ont été effectuées de façon à être le plus fidèle possible au standard de test créé par l'IEEE ¹. Les câbles et pointes utilisés sur les équipements de caractérisation électrique sont triaxiaux, permettant de diminuer le bruit et permettant la mesure de courants faibles (de l'ordre de 10^{-12} A).

Toutes les mesures ont été faites de façon statique (pas de mesure en fréquence). La mesure est effectuée par la méthode FVMC (*Force Voltage Measure Current* ou méthode 2 pointes) : on applique une tension entre les 2 électrodes et on mesure le courant avec les mêmes pointes. La méthode FVMC est recommandée lorsque les dispositifs à mesurer ont une résistance supérieure à 100 k Ω , ce que nous montrerons plus loin. Les mesures se font généralement de la façon suivante : balayage aller-retour en tension entre 0 et +2 V (ou +3 V) dans un premier temps, puis entre 0 et -2 V (ou -3 V), avec un pas de 10 mV (les bornes ainsi que le pas utilisés peuvent changer). Ces valeurs de tensions, relativement grandes devant les valeurs de fonctionnement dans un dispositif microélectronique, ont été choisies car l'expérience a montré que de trop petites rampes de tension ne permettaient pas toujours l'observation du passage de courant. Certains dispositifs sont testés à des tensions plus élevées, parfois jusqu'au "claquage" des nanotubes (*electrical breakdown*). Les mesures électriques sont effectuées à l'air.

Remarque sur la détermination des résistances : nous allons parfois déterminer dans ce chapitre des résistances à une tension donnée. En toute rigueur cette notion de résistance n'a de sens que si les caractéristiques électriques obtenues sont de type ohmique, ce qui nous le verrons n'est pas le cas la plupart du temps (en particulier pour les dispositifs très résistifs). Néanmoins la détermination de cette résistance permet de donner grossièrement un ordre de grandeur. Elle est calculée de la façon suivante : la valeur du courant mesuré à une tension donnée est divisée par la valeur de tension associée.

4.1.2 Obtention et reproductibilité d'une mesure

Nous avons pu observer lors des différentes campagnes de mesures effectuées durant cette thèse que la mesure électrique sur un dispositif à nanotubes auto-contactés est difficile. Il est arrivé, dans de rares cas, que malgré la présence de nanotubes pontant entre les électrodes aucun courant n'est détecté. Ce qui a été par contre beaucoup plus souvent constaté est que la mesure sur une même structure pouvait évoluer (pas de reproductibilité d'une mesure à l'autre) de façon parfois assez spectaculaire. La procédure IEEE l'explique de la façon suivante :

Reproducibility of multiple measurements on the same device is currently impractical for nanotubes. Each bundle or nanotube is deformed by the measurement process, limiting the number of measurements (n) on that bundle to one (n=1), since the deformation can change the electrical properties of the bundle.

¹IEEE Standard Test Methods for Measurements of Electrical Properties of Carbon Nanotubes, IEEE Std 1650^{T M}-2005.

Concrètement, ceci a été observé sur une partie de nos dispositifs testés : les caractéristiques obtenues n'étaient absolument pas reproductibles d'une mesure sur l'autre, voire une disparition du signal pouvait arriver après un certain nombre de tests.

Néanmoins, pour une partie des dispositifs, la mesure a pu être stabilisée après une étape d'« initialisation » consistant en l'application de plusieurs rampes de tension successives. La caractéristique obtenue après la première rampe en tension est bruitée, avec parfois des sauts de courant (augmentation ou diminution brutale). L'application de plusieurs rampes a permis à la caractéristique de se stabiliser pour devenir moins bruitée et reproductible. Un exemple, obtenu sur une structure de type transistor, est présenté en figure 4.1.

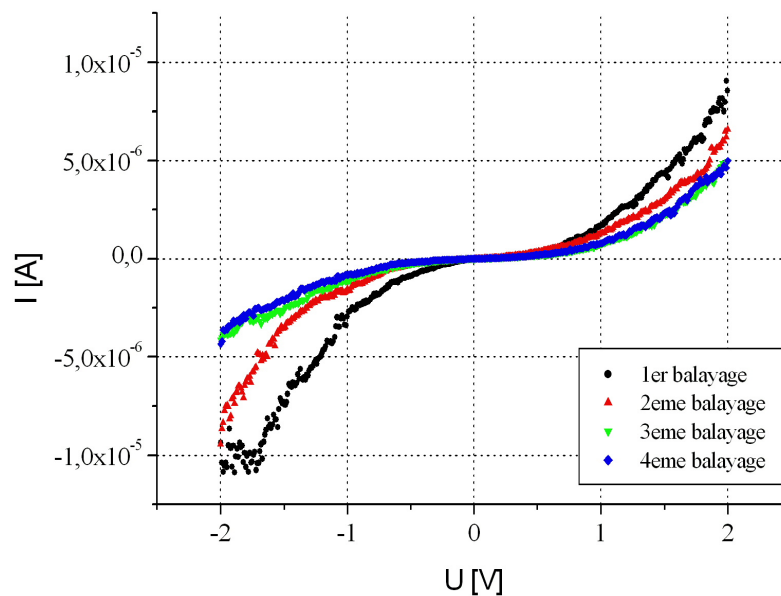


FIG. 4.1 – Caractéristique I-V se stabilisant après plusieurs rampes en tension. Une décroissance du courant est observée jusqu'à stabilisation.

Aucune tendance particulière ne s'est dégagée de cette étape d'initialisation du dispositif : après plusieurs mesures la caractéristique pouvait aussi bien s'améliorer (le courant véhiculé augmente après chaque rampe) que se détériorer. Ces observations sont particulièrement valables dans le cas des structures de type transistor. En ce qui concerne les structures HGTS, l'obtention d'une caractéristique reproductible s'est avérée beaucoup plus facile. Deux explications peuvent être données : les structures de type transistor comptent peu de nanotubes, donc peu de charges sont impliquées dans le transport, résultant en une plus grande variabilité des résultats. Cependant, les observations MEB tendent à nous montrer que les structures HGTS comptent également peu de nanotubes. La deuxième explication peut venir de la différence des procédés employés pour les deux structures, résultant en des états de surface finaux obtenus différents pour les deux systèmes.

Les courbes présentées dans ce chapitre relatives aux structures de type transistor sont globalement obtenues après stabilisation de la caractéristique I-V par le procédé explicité dans le paragraphe 4.1.1.

4.2 Caractérisation des structures transistor

4.2.1 Mesures électriques

Une quarantaine d'échantillons ont été caractérisés électriquement. Le but des structures transistors était initialement de pouvoir d'étudier les barrières Schottky se formant entre nanotube semiconducteur et électrode. Malheureusement cet effet transistor n'a été mis en évidence que deux fois (comme nous le verrons plus loin), à cause de problèmes divers : pontages parasites sur les électrodes de grille, courts-circuits entre électrodes à cause d'une mauvaise définition des électrodes, et peut être également un effet de champ peu ressenti au niveau des nanotubes. Néanmoins un certain nombre d'observations ont pu être faites sur l'ensemble des échantillons caractérisés par des mesures simples de caractéristiques I-V. Rappelons que 3 types de contacts sont possibles pour un nanotube sur ce type d'échantillon :

- un contact sur Si au niveau de la zone de dépôt de catalyseur (appelé Si-cata),
- un contact sur Si au niveau de la contre-électrode, probablement différent du premier contact (appelé Si-libre),
- un contact sur TiN qui peut se former à l'une ou l'autre des extrémités (appelé TiN).

4.2.1.1 Observations générales

4.2.1.1.1 Gamme de courants et allure des courbes Les caractéristiques I-V présentent très majoritairement entre 0 et 2 V une loi non linéaire (exponentielle ? polynômiale ? puissance ?), significative de la présence d'une barrière. Elles sont cependant linéaires sur de faibles domaines de tension (typiquement sur quelques centaines de mV). Nous n'observons pas généralement d'hystérésis lors du balayage aller-retour en tension. Les plus faibles courants mesurés sont de l'ordre de la dizaine de pA (il est difficile de mesurer en dessous de cette limite à cause du bruit), jusqu'au μA , avec essentiellement des courants dans la gamme du nA. Aucune tendance ne s'est dégagée de l'utilisation de la forme oxydée ou non du fer en tant que catalyseur. On obtient sur l'ensemble des dispositifs une distribution statistique comme suit (statistique donnée à 2 V) :

- 15 dispositifs présentent un courant compris entre 10^{-11} et 10^{-9} A (soit 34,9%),
- 22 dispositifs présentent un courant compris entre 10^{-9} et 10^{-6} A (soit 51,2%),
- 6 dispositifs présentent un courant supérieur à 10^{-6} A (soit 13,9%).

On constate que les résistances mesurées sont très élevées par rapport à la résistance quantique de $6,5 \text{ k}\Omega$ que l'on peut théoriquement obtenir pour un nanotube contacté entre 2 électrodes. Les résistances mesurées sont la somme des résistances de contacts et de la résistance intrinsèque au nanotube, mais nous supposons que dans la très grande majorité des cas la résistance intrinsèque est négligeable pour les raisons suivantes :

- les nanotubes sont relativement rectilignes et pontent sur de courtes distances (de l'ordre de 300 nm), ce qui minimise la diffusion par les phonons acoustiques,
- la résistance engendrée par la diffusion des phonons optiques et bord de zone est évaluée (à partir de l'équation 1.20) à environ $100 \text{ k}\Omega$ par nanotube dans le cas le plus défavorable (libres parcours moyens pris les plus faibles possible).

Il est possible que pour les cas où les nanotubes ne pontent pas rectilignement les deux électrodes la résistance soit élevée, mais à priori pour la majorité des dispositifs les contacts

engendrent essentiellement la résistance mesurée.

On peut constater également que la caractéristique n'est pas toujours symétrique : les niveaux de courants obtenus pour des tensions négatives peuvent être différents de ceux obtenus pour les tensions positives, comme l'illustre la figure 4.2. Ces observations sont souvent faites lorsque les nanotubes semblent contacter d'un côté le plot de silicium et de l'autre côté l'électrode de TiN. Sur l'ensemble des mesures il ne semble pas se dégager un comportement particulier. L'asymétrie observée sur certaines courbes fait penser à un comportement de type diode (exemple d de la figure 4.2).

4.2.1.1.2 Configurations Comme nous avons pu le voir sur certaines images MEB, il arrive que sur certaines structures des nanotubes pontent toutes les électrodes. L'exemple de la figure 4.3 illustre le passage de courant par des chemins privilégiés, à priori déterminés par le matériau d'électrode. Des nanotubes pontent entre les électrodes E1 (Si), E2 (Si) et E4 (TiN). Aucun tube ne ponte sur l'électrode E3 (électrode de gauche), et aucun courant n'a été détecté entre E3 et une autre électrode.

Les caractéristiques enregistrées montrent que le pontage le moins résistif est celui s'effectuant entre les électrodes E1 et E4 ($4 \mu\text{A}$ mesuré à $\pm 2 \text{ V}$). Les caractéristiques E2 – E4 et E1 – E2 sont quasiment les mêmes pour les tensions négatives (environ 600 nA pour -2 V dans les deux cas). Une asymétrie est observée pour la caractéristique E2 – E4 et le courant mesuré est supérieur à celui mesuré entre E1 – E2 pour les tensions positives. Les données sont réunies dans le tableau suivant :

Configuration	I(-2V) [A]	R(-2V) [Ω]	I(+2V) [A]	R(+2V) [Ω]	Allure
E1 - E2	$5,6 \cdot 10^{-7}$	3,6 M	$4,8 \cdot 10^{-7}$	2,1 M	symétrique
E1 - E4	$4,7 \cdot 10^{-6}$	430 k	$4,1 \cdot 10^{-6}$	480 k	symétrique
E2 - E4	$6,4 \cdot 10^{-7}$	3,1 M	$1,6 \cdot 10^{-6}$	1,2 M	asymétrique

D'un point de vue théorique, le respect de la loi d'additivité des courants donne que le courant mesuré par exemple entre E1 et E2 est la somme des courants circulant à travers les nanotubes pontant directement E1 et E2, et ceux pontant indirectement, c'est-à-dire ceux qui pontent les électrodes latérales. Si l'on considère le schéma de la figure 4.4, le courant I mesuré entre E1 et E2 vaut $I = i_a + i_b + i_c$. Aucun courant n'étant détecté sur l'électrode E3, on a $i_c = 0$ et R_{13} et R_{23} tendent vers l'infini. On en déduit également que la résistance mesurée entre E1 et E2 doit respecter l'équation suivante :

$$\frac{1}{R_{E1-E2}} = \frac{1}{R_{12}} + \frac{1}{R_{14} + R_{24}} + \underbrace{\left(\frac{1}{R_{13} + R_{23}} \right)}_{=0} \quad (4.1)$$

Il en est de même pour R_{E1-E4} et R_{E2-E4} , ce qui fait qu'on peut calculer les résistances R_{12} , R_{14} et R_{24} en résolvant le système de 3 équations à 3 inconnues. La résolution de ce système pour les tensions positives comme pour les tensions négatives donne les couples de valeurs suivants :

$$\left. \begin{array}{l} R_{12} = -83 \text{ M}\Omega \\ R_{14} = 425 \text{ k}\Omega \\ R_{24} = 3 \text{ M}\Omega, \end{array} \right\} \text{ à } -2 \text{ V} \quad \text{et} \quad \left. \begin{array}{l} R_{12} = -650 \text{ k}\Omega \\ R_{14} = 130 \text{ k}\Omega \\ R_{24} = 366 \text{ k}\Omega, \end{array} \right\} \text{ à } +2 \text{ V}$$

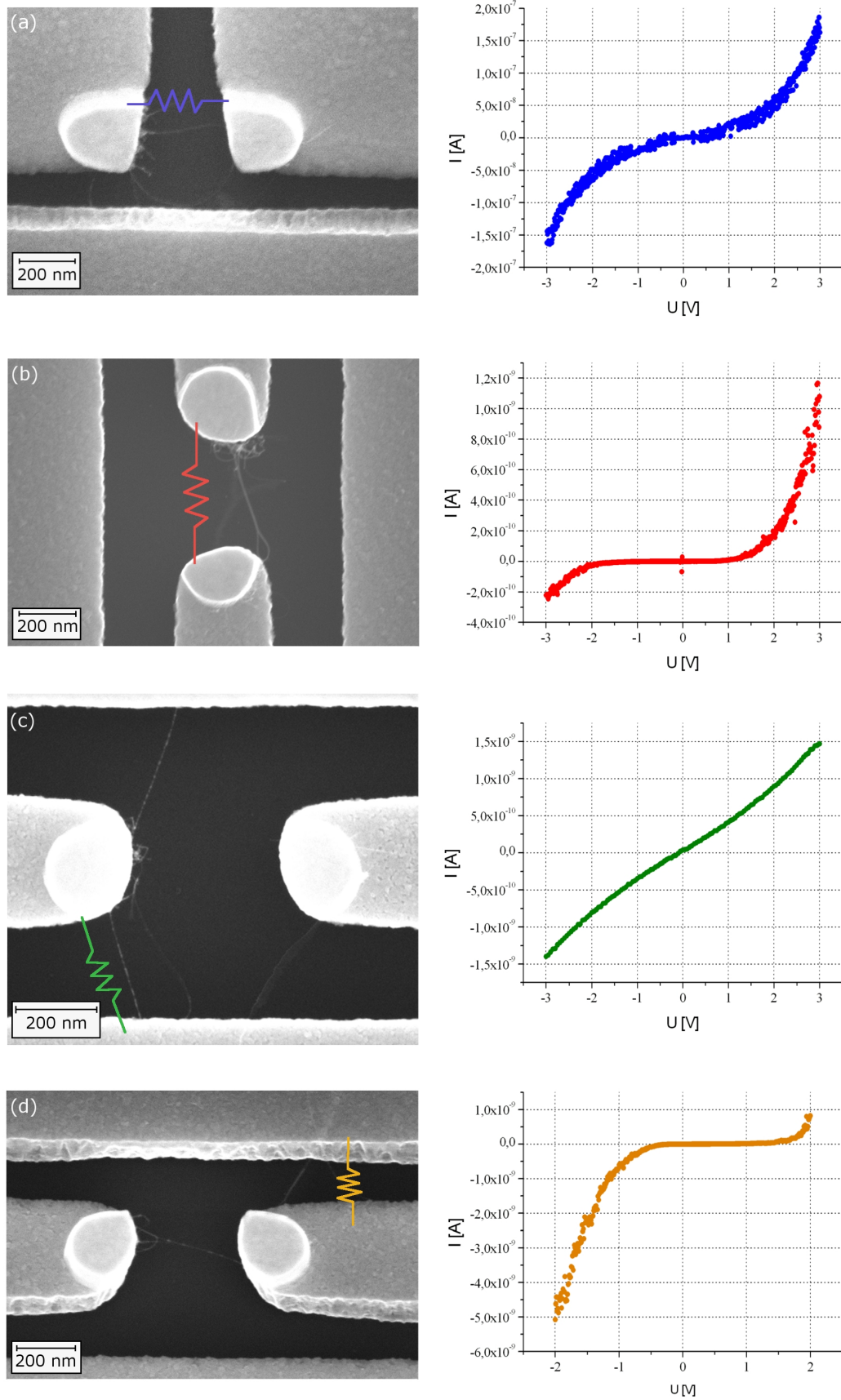


FIG. 4.2 – Illustration des différents cas rencontrés : (a) I-V symétrique et (b) asymétrique pour des CNTs pontant entre 2 plots de Si, et (c) I-V symétrique et (d) asymétrique pour des CNTs pontant entre 1 plot de Si et une électrode de TiN.

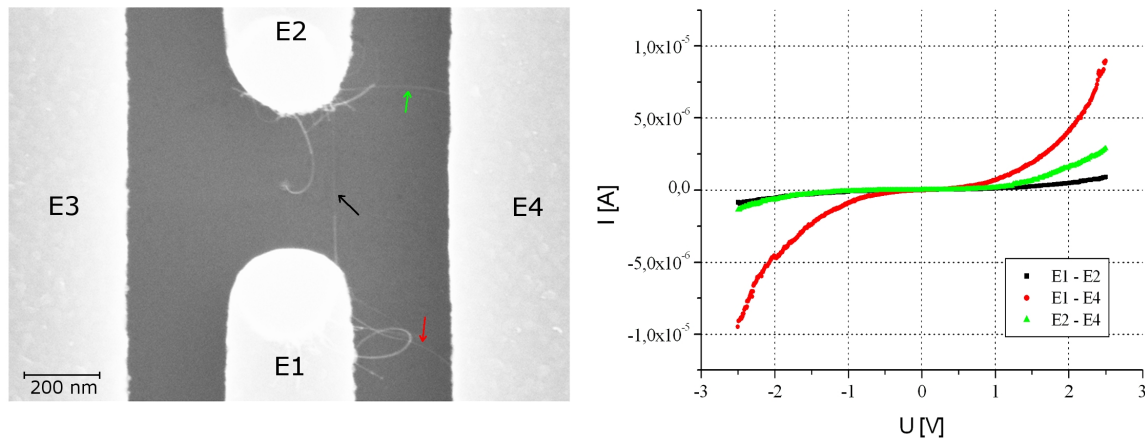


FIG. 4.3 – Illustration d'un multiple pontage et caractéristiques associées.

Les valeurs négatives de résistance n'ayant pas de sens physique, la loi d'additivité des courants, et l'équation 4.1, ne sont pas respectées pour les tensions de polarisation positives. Il est probable que le système ait évolué durant la mesure, expliquant cet écart à la théorie.

En ce qui concerne les tensions de polarisation négatives, ces lois ne semblent pas non plus être respectées, mais cela peut venir de l'utilisation stricte des valeurs mesurées. Le graphique de la figure 4.3 semble montrer que les caractéristiques E1 – E2 et E2 – E4 sont les mêmes. De plus une incertitude sur les valeurs de mesures existe et il serait probablement plus juste de considérer que les valeurs de courant pour E1 – E2 et E2 – E4 sont les mêmes. Si on fait cette approximation la résolution du système d'équation montre qu'on se retrouve avec une des deux résistances R_{12} ou R_{14} très grande devant l'autre, ce qui signifie que le courant ne passe pas, ou très peu. On ne peut pas déterminer laquelle des deux configurations est concernée, même si les observations faites semblent aller dans le sens de la configuration E1 – E2. On peut seulement affirmer à ce stade de la réflexion que la configuration Si – CNT – TiN (entre E1 – E4) semble une configuration plus propice au passage du courant (au niveau des contacts : Si-cata/TiN).

4.2.1.1.3 Claquage des nanotubes Afin de s'assurer que ce sont bien les nanotubes qui véhiculent le courant, nous avons soumis des dispositifs à des tensions élevées (de l'ordre de 20 V) pour observer le « claquage » des nanotubes. Les valeurs de courant constatées dans la littérature lors du claquage de nanotubes sont de l'ordre du μA , avec une valeur maximale de l'ordre de 25 μA pour un nanotube avec des résistances de contact faibles [32]. Une interprétation du claquage de nanotubes est faite sur l'échauffement du nanotube : de fortes densités de courant provoquent une élévation de température par effet Joule, et le nanotube « brûle » à l'air [135]. Les valeurs que nous avons constatées pour le claquage de nanotubes sur nos dispositifs s'étalent sur une large gamme de courants : si le claquage intervient généralement pour des valeurs de quelques μA , les premiers claquages peuvent intervenir pour des courants d'une centaine de nA alors que certaines structures supportent jusqu'à 20 μA . Les claquages de nanotubes ont toujours été observés pour des tensions de polarisation élevées. La figure 4.5 illustre le claquage successif de nanotubes contactés entre 2 plots de silicium (courbe 1er passage). La structure est testée à

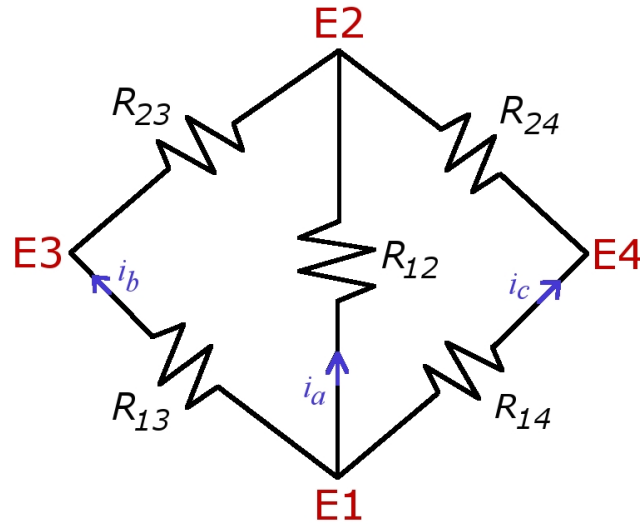


FIG. 4.4 – Schéma représentant l'équivalent électrique de la structure illustrée sur la figure 4.3.

nouveau après claquage des nanotubes et aucun passage de courant n'est détecté (courbe 2ème passage).

L'exemple de la figure 4.6 illustre le cas du claquage de nanotubes dans le cas de pontages multiples comme nous avons pu le voir sur le figure 4.3. Les électrodes E2 et E3 sont polarisées en laissant l'électrode E1 flottante (non connectée), et une rampe de tension (jusqu'à 30 V) est appliquée pour faire claquer les tubes, puis une deuxième rampe de tension est appliquée pour vérifier que l'on a bien fait claquer des nanotubes (pas de courant de court-circuit), et évaluer le niveau de courant résiduel.

Deux chutes de courant sont observées de façon nette autour de 20 V, lorsque le courant est de l'ordre de $25 \mu\text{A}$. Une troisième chute de courant semble se produire autour de 24 V (chute de l'ordre de 200 nA), mais il est difficile de savoir si cette chute peut être associée à un claquage de nanotubes ou bien si c'est un artefact : la seconde rampe de tension met en évidence des courants relativement élevés (supérieurs à 10^{-8} A pour les fortes tensions de polarisation), qui peuvent être significatifs de fuites sur la structure. Les images MEB réalisées avant (fig. 4.6 a) et après (fig. 4.6 b) claquage de nanotubes montrent deux "comportements" différents face au claquage :

- les nanotubes pontant entre les plots de silicium et les électrodes en TiN se rompent en leur milieu,
- les nanotubes pontant seulement entre les plots de silicium ne sont plus visibles après claquage, il semble qu'ils se soient rompus au niveau du contact.

Une explication possible à cela peut porter sur la qualité du contact. Dans le cas des nanotubes pontant sur TiN les contacts ont des résistances telles que l'échauffement intervient majoritairement au sein du nanotube plutôt qu'au niveau des contacts, expliquant la rupture en leur centre. Pour les nanotubes pontant sur Si, les résistances de contact sont beaucoup plus élevées, par conséquent l'échauffement par effet Joule au niveau des contacts est important et peut "brûler" les nanotubes en ces endroits, expliquant la "disparition" des nanotubes sur les images MEB. Le contact sur électrode TiN semble donc moins résistif que sur Si.

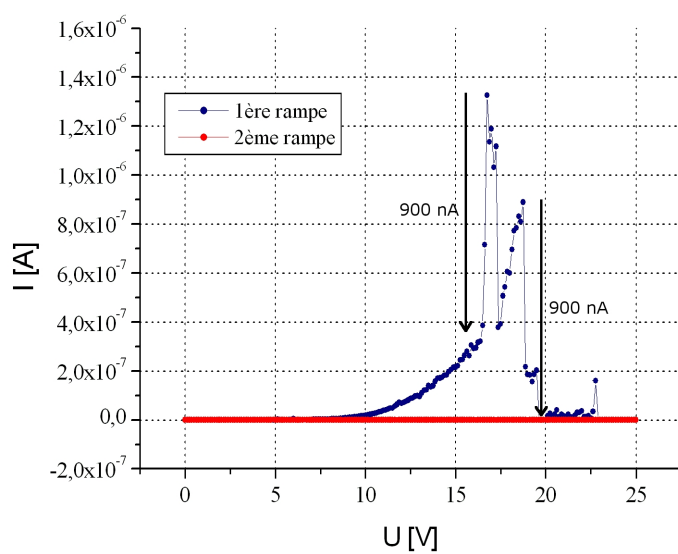


FIG. 4.5 – Exemple de courbe de claquage de nanotubes entre 2 plots de silicium.

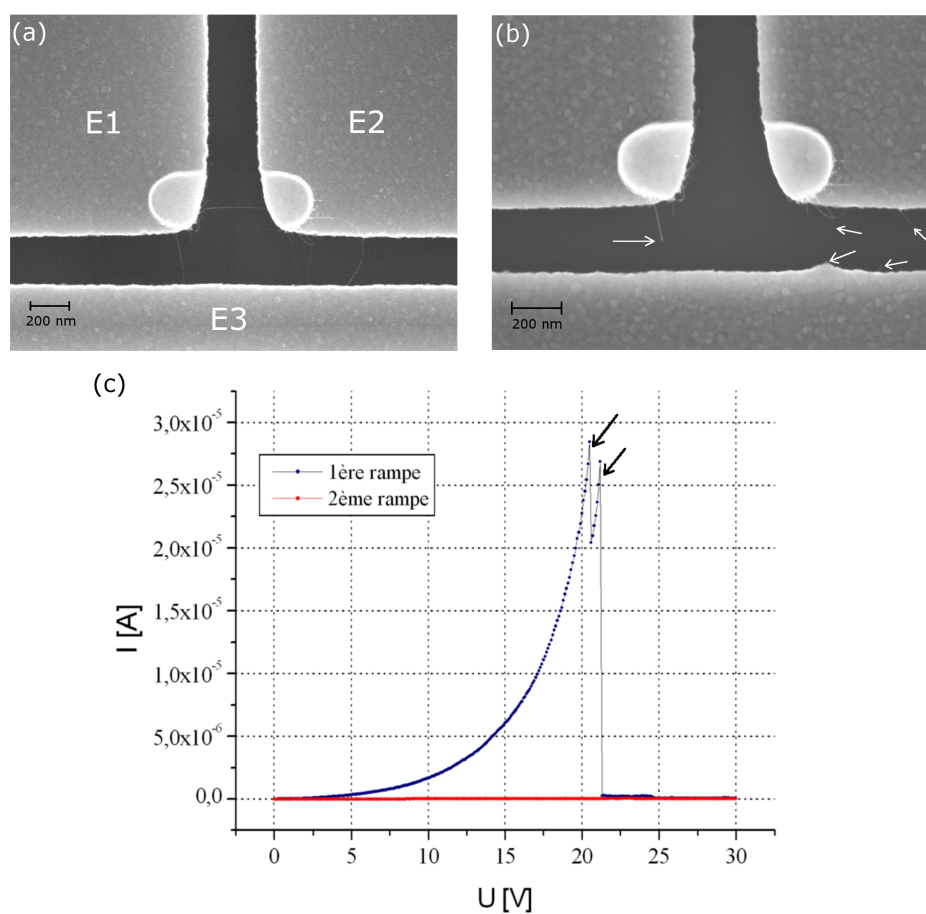


FIG. 4.6 – Exemple de caractéristique I-V associée à plusieurs claquages de nanotubes (c), avec les images MEB du dispositif avant (a) et après (b) claquage des nanotubes.

4.2.1.2 Etude cryogénique

Les premiers résultats ont montré que dans la grande majorité des cas des barrières semblent présentes dans nos systèmes : il se peut que ces barrières soient des barrières Schottky, de par la présence de nanotubes semiconducteurs, ou bien des barrières liées à la présence en surface d'un oxyde (comme nous avons pu le voir dans le chapitre III pour les nanofibres), de contaminants, ou d'autres barrières créées durant le procédé de croissance. Afin de compenser l'absence de résultats sous effet de champ qui auraient pu conforter certaines hypothèses, une étude cryogénique a été menée afin de permettre la distinction entre nanotubes semiconducteurs et métalliques, et déterminer les types de barrières existantes.

Pour cela, des échantillons ont été testés dans une station sous pointes cryogéniques (de la marque Suss Microtec) refroidie à l'azote liquide. Les échantillons ont été caractérisés à 4 températures différentes : 77 K, 150 K, 250 K et 300 K sous atmosphère d'azote. Deux types de comportements se sont dégagés de ces mesures en température. Pour 13 configurations testées, nous avons observé (fig. 4.7) :

- 9 cas (69%) pour lesquels la conductivité du système augmente avec la température (pour V donnée, $I(300K) > I(250K) > I(150K) > I(77K)$),
- 4 cas (31%) pour lesquels la caractéristique I-V obtenue est la même, quelle que soit la température (pour V donnée, I constant $\forall T$).

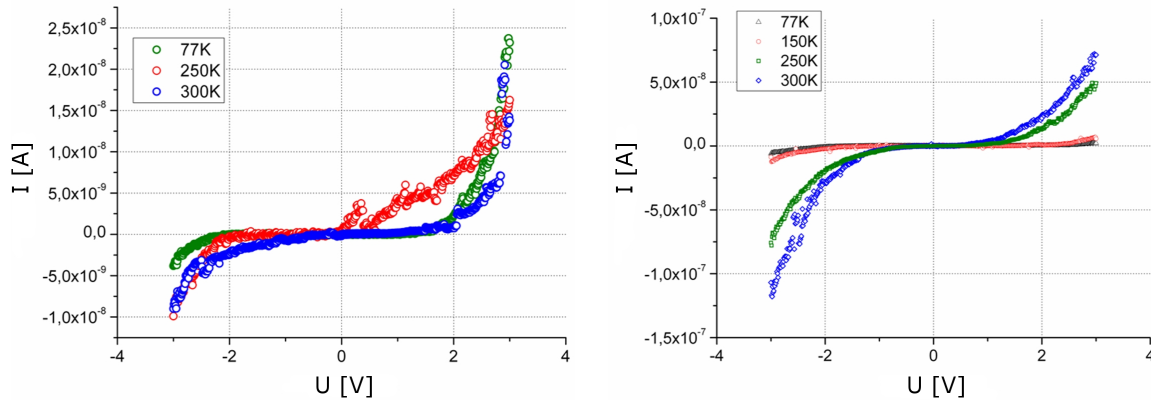


FIG. 4.7 – Illustration des deux types de comportement constatés en fonction de la température.

Les ratios sont donnés à titre indicatif et ne signifient nullement que 69% des nanotubes sont semiconducteurs et 31% métalliques. La baisse de conductivité accompagnant la baisse de température peut être le fait de la présence de barrières Schottky entre les nanotubes semi-conducteurs et l'électrode : le passage de courant à travers de telles barrières se fait par transport tunnel assisté thermiquement [39], un abaissement de la température défavorise le passage de la barrière comme l'illustre la figure 1.17 (page 31). Cela expliquerait que lorsqu'on se trouve exclusivement en présence de nanotubes métalliques la conductivité n'évolue pas avec la température. Néanmoins, les courbes attribuées aux nanotubes métalliques révèlent également la présence de barrières aux interfaces. On déduit donc l'existence de barrières tunnel aux interfaces entre nanotube métallique et électrodes. On peut construire un diagramme de bande partiel (fig. 4.8), avec pour première hypothèse la présence d'oxydes natifs en surface des échantillons, jouant le

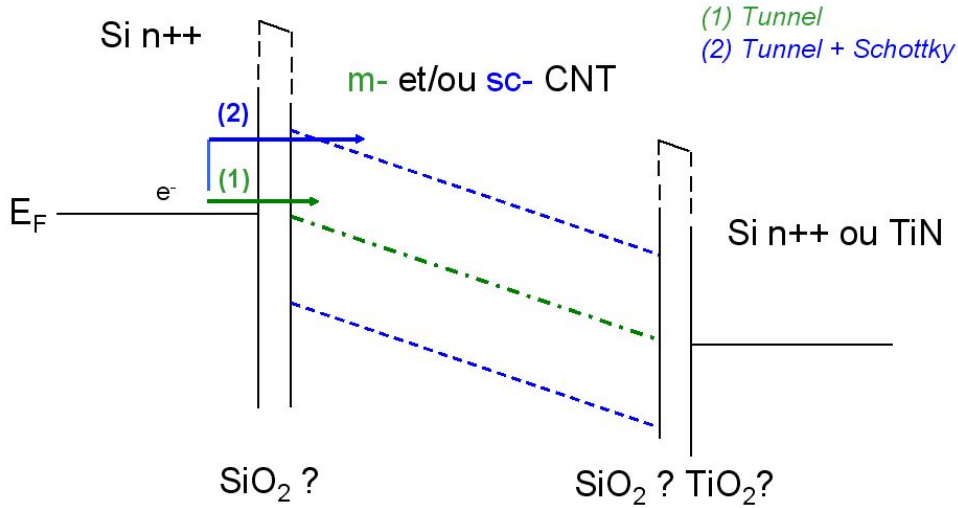


FIG. 4.8 – Construction partielle du diagramme de bande pour les cas où les nanotubes issus d'un plot de Si contactent un autre plot de silicium ou l'électrode de TiN.

rôle de barrières.

Ce schéma de bandes ne positionne pas les niveaux de Fermi par rapport au niveau du vide : celui-ci dépend des matériaux d'électrodes et de leurs travaux de sortie. De plus, le travail de sortie du nanotube est généralement pris égal à celui du graphène, mais peut varier en fonction de son environnement proche (nanotube isolé ou faisceau de nanotubes) [136] ou encore de son diamètre. Par conséquent les courbures de bande associées à l'alignement des nanotubes de Fermi ne sont pas représentés.

Néanmoins ce schéma de bandes permet de visualiser que deux barrières doivent être franchies pour les nanotubes semiconducteurs, la barrière tunnel observée sur tous les dispositifs et la barrière Schottky propre aux nanotubes semi-conducteurs. Une seule barrière doit être franchie pour les nanotubes métalliques (barrière tunnel). De plus, ces barrières sont présentes aux deux extrémités du nanotube.

La hauteur des barrières tunnel n'est pas également la même à franchir selon le métal d'électrode : si le nanotube contacte l'oxyde SiO_2 la barrière à franchir sera plus élevée que celle du TiO_2 sur TiN (typiquement la hauteur de barrière sur SiO_2 est de l'ordre de 3 eV pour des matériaux massifs, contre 1,5 eV sur TiO_2).

4.2.1.3 Discussion et remarques

Nous avons mis en évidence l'existence de résistances de contact relativement élevées, dans le sens où nous sommes assez éloignés de la résistance quantique de 6,5 k Ω . Cela semble s'expliquer par l'existence de barrières aux interfaces, étant attendu que les nanotubes soient en eux-mêmes peu résistifs. La nature des barrières est inconnue, mais on peut néanmoins supposer l'existence d'un type de barrière : celles liées à l'oxydation native des électrodes. Les échantillons étant exposés à l'air, il se forme un oxyde natif en surface de toutes les électrodes qui constitue, selon l'électrode, une barrière d'épaisseur et de hauteur différentes : nous avons évalué la hauteur moyenne de barrière de l'oxyde natif de TiN (TiO_2) à 1,5 eV environ (approximée en prenant la

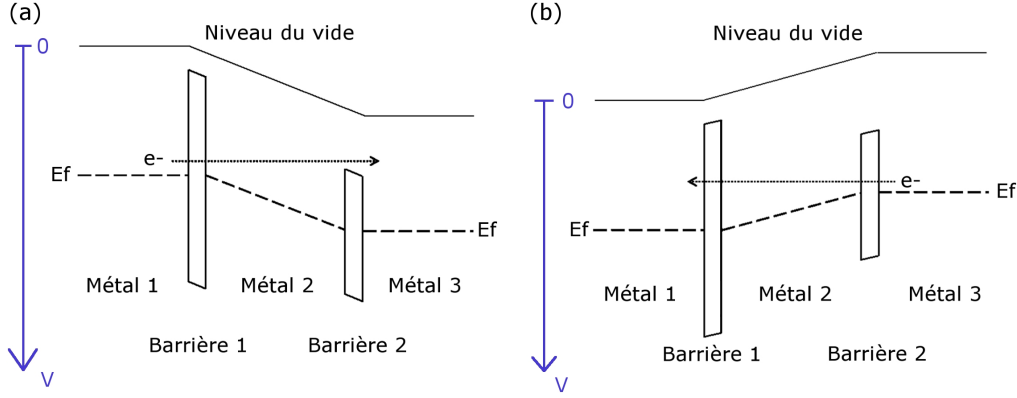


FIG. 4.9 – Illustration du transport à travers deux barrières de hauteurs différentes.

moitié de la largeur de bande interdite $E_g = 3$ eV) pour une épaisseur de quelques angströms. L'oxyde natif de Si (SiO_2 et ses sous-oxydes) sur Si a une hauteur moyenne de barrière de 3 eV pour une épaisseur de l'ordre du nanomètre. Ceci peut expliquer la présence de barrières pour les contacts de type Si-libre et TiN. On ne peut pas faire de suppositions sur le contact Si-cata pour le moment.

Afin de valider l'hypothèse de l'oxyde natif, les courbes expérimentales obtenues ont été modélisées et des caractérisations physiques des interfaces ont été effectuées.

4.2.2 Modélisation

Selon le sens de polarisation des structures et la nature des contacts en jeu, il se peut qu'une seule des barrières soit visible par les porteurs de charges. Pour illustrer ce propos prenons l'exemple de la figure 4.9. Le système est composé de 3 métaux séparés par deux barrières de nature différentes (et donc de hauteur différentes), le sens de polarisation et la valeur de celle-ci déterminent le nombre de barrières visibles par les électrons. Dans un sens, les électrons verront les deux barrières (cas a) alors que dans l'autre sens seule une barrière sera traversée par les électrons (cas b). Les systèmes que nous allons modéliser pouvant se placer dans ce cas-là, la modélisation peut donner dans un cas des informations sur une seule des barrières, ou alors sur les deux.

La modélisation des courbes a été effectuée dans un premier temps en prenant le modèle de Simmons, pour une barrière rectangulaire et sans force image (c'est-à-dire qu'on ne tient pas compte de la nature du matériau isolant et de ses caractéristiques telle la constante diélectrique) :

$$J = \frac{6,2 \cdot 10^{10}}{(\Delta z)^2} \times \left[\left(\Phi - \frac{V_{pol}}{2} \right) \cdot \exp \left(-1,025 \cdot \Delta z \cdot \sqrt{\Phi - \frac{V_{pol}}{2}} \right) - \left(\Phi + \frac{V_{pol}}{2} \right) \cdot \exp \left(-1,025 \cdot \Delta z \cdot \sqrt{\Phi + \frac{V_{pol}}{2}} \right) \right] \quad (4.2)$$

Avec J la densité de courant en $\text{A} \cdot \text{cm}^2$, Δz la largeur de barrière en Å, Φ la hauteur de barrière en eV et V_{pol} la tension de polarisation en V. Pour obtenir le courant associé il suffit de multiplier J par l'aire de contact S (en cm^2) entre nanotube et électrode. Ce modèle ne prenant

pas en compte la présence de barrières Schottky, nous avons modélisé les courbes associées aux nanotubes métalliques (définies par l'étude cryogénique). Les variables pour la modélisation sont Δz , Φ et S .

La figure 4.10 représente la modélisation associée à une caractéristique mesurée pour laquelle le modèle semble en bon accord sur la gamme de tensions [0,25 V ; 2,5 V]. La hauteur de barrière est d'environ 1,5 eV pour une épaisseur d'environ 5 Å et une aire de contact d'à peu près 2 nm². Ces données sont en bon accord avec un système où les nanotubes de carbone pontent entre 2 électrodes de TiN recouvertes d'un oxyde natif. La hauteur de barrière est à peu près celle de TiO₂ sur TiN et l'épaisseur d'oxyde associée à 2 monocouches de TiO₂ (cf. chapitre III). L'aire de contact estimée peut laisser supposer qu'un ou deux nanotubes pontent entre les électrodes. Cette interprétation est confortée par l'image MEB ou l'on voit un nanotube ou un petit faisceau pontant entre les électrodes E1 et E3 et reposant sur TiN du côté de l'électrode E1 (contact de type TiN de chaque côté du nanotube).

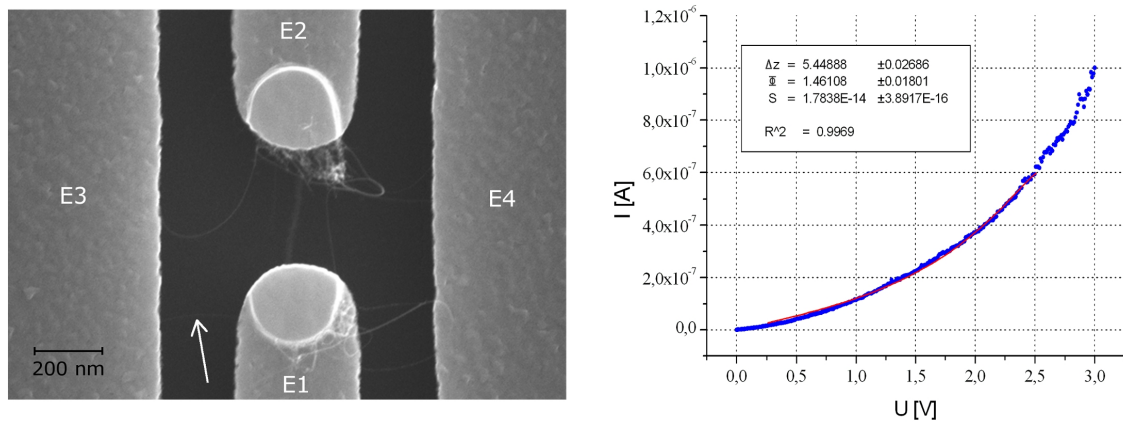


FIG. 4.10 – Image MEB de la structure mesurée, caractéristique électrique entre les électrodes E1 et E3 et modélisation associée. La flèche met en évidence un (faisceau de) nanotube pontant entre les 2 électrodes.

Ce résultat est d'autant plus intéressant qu'il semble montrer qu'un contact de type TiN est plus favorable que les contacts de type Si-cata et Si-libre. En effet on peut voir que des nanotubes pontent également entre E1–E2 et entre E2–E4, mais ces chemins de conduction sont beaucoup plus résistifs que le chemin E1–E3 : le courant véhiculé par ce chemin indirect est négligeable car ne transparaît pas sur la modélisation. Si le courant circulait de façon significative à travers ce chemin, alors les paramètres déterminés par la modélisation seraient sensiblement différents (hauteur de barrière et surface de contact probablement plus élevées).

La figure 4.11 traite le cas d'une caractéristique asymétrique propre à un nanotube identifié comme étant métallique, associée à un pontage entre un plot de Si et une électrode TiN, pour laquelle la modélisation a été faite sur les deux domaines de tension (positif et négatif, les tensions négatives ont été ramenées en tensions positives pour les besoins de la modélisation). Le modèle de Simmons semble en accord avec les valeurs expérimentales sur le domaine de tensions négatives (4.11 gauche). La hauteur de barrière Φ se trouve à mi-chemin entre celle d'une barrière TiO₂ et une barrière SiO₂, avec une épaisseur d'1 nanomètre. L'incertitude sur la surface de contact

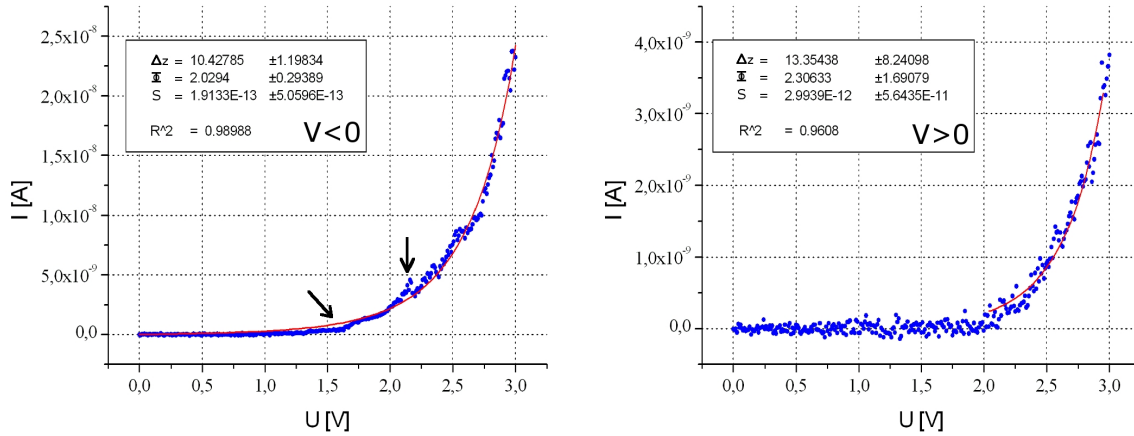


FIG. 4.11 – Modélisation par la loi de Simmons des courbes enregistrées sur un même dispositif pour des tensions négatives (gauche) et positives (droite).

est relativement grande. Les flèches pointant pour des tensions de 1,5 V et 2,2 V mettent en évidence des signes propres à un dispositif à nanotubes : la première flèche semble indiquer un "retard à l'allumage" alors que la deuxième flèche indique un petit saut de courant. Ces deux signes peuvent être des indicateurs de l'évolution du système durant la mesure. Ces artefacts expliquent peut-être les incertitudes sur la détermination des paramètres. Par contre le modèle s'accorde beaucoup moins aux données expérimentales pour les valeurs de tensions positives (4.11 droite). La tendance est bien décrite mais les incertitudes sur les valeurs mesurées sont du même ordre de grandeur que les valeurs elles-mêmes. Ici aussi le modèle semble globalement bien décrire l'expérience, mais il est difficile d'en extraire les hauteurs de barrières et épaisseurs de barrières. Cela s'explique peut-être par la dissymétrie du système.

Enfin il existe quelques cas où le modèle ne semble pas décrire l'expérience. La tendance décrite par les courbes expérimentales est vaguement décrite par le modèle mais celui-ci ne corrèle pas parfaitement les données expérimentales. Il semble donc que globalement le modèle fonctionne partiellement sur nos dispositifs : lorsque le nanotube contacte une électrode en TiN le modèle fonctionne avec des valeurs extraites réalistes d'un point de vue physique, validant l'hypothèse de l'oxyde natif, alors que lorsqu'il contacte un plot de Si (contacts Si-cata et Si-libre) la réalité semble plus ou moins bien décrite par le modèle de Simmons, avec des incertitudes importantes sur les paramètres physiques extraits. Plusieurs raisons peuvent être invoquées :

- l'hypothèse de l'oxydation native ne semble pas s'appliquer sur les contacts Si-cata, des barrières différentes se forment à cause du procédé de croissance,
- le silicium des plots étant polycristallin, les épaisseurs d'oxydes dépendent de l'orientation cristallographique, ainsi plusieurs nanotubes contactés à des grains différents auront chacun une barrière différente.

D'autres méthodes de caractérisation sont donc à envisager afin de valider l'une ou l'autre des hypothèses.

4.2.3 Caractérisation physique par XPS

La caractérisation par XPS est effectuée sur les structures A5 (cf. chapitre II), selon le même protocole que décrit dans le chapitre III (même source monochromatique, même angle de collection des photoélectrons). La caractérisation est effectuée sur un échantillon pour lequel le catalyseur a été déposé en excès (la quantité de catalyseur déposée est supérieure à celle usuellement déposée), puis la croissance effectuée dans les conditions classiques. Il est difficile d'évaluer la profondeur sondée à cause de la texturation de surface, néanmoins il semble raisonnable d'évaluer celle-ci à environ 2 nm, valeur évaluée sur substrat plan (chapitre II) pour des mêmes conditions de caractérisation.

L'image MEB de la zone caractérisée, et les spectres associés aux raies $2p$ du silicium, du fer et du titane sont présentés en figure 4.12. Le spectre Si $2p$ montre un signal fort autour de 103 eV, avec une traînée plus accentuée pour les basses énergies. Cette réponse est caractéristique du silicium sous l'état oxydé SiO_2 . Aucune raie n'est détectée autour de 98 – 99 eV, signifiant l'absence de silicium sous la forme non oxydée. Aucun autre état de liaison ne semble ressortir de ce spectre. En ce qui concerne le spectre de la raie Fe $2p$, la raie est centrée majoritairement autour de 711 eV, attribuable à l'état d'oxydation du fer Fe_2O_3 . L'épaule à plus basse énergie (entre 706 et 707 eV) est caractéristique du fer métallique Fe^0 (c'est-à-dire à son état d'oxydation 0). Enfin, la raie du titane sort pour une énergie située autour de 459 eV, significative d'un état de liaison Ti-O₂. Le signal du titane est relativement faible comparé à celui du Si, et s'explique par le fait que le fer recouvre de façon continue la couche de TiN. La profondeur sondée étant relativement faible, on ne détecte que l'extrême surface de la couche de TiN, qui se trouve donc sous la forme TiO_2 . Nous nous retrouvons donc pour les 3 éléments en présence de leur forme oxydée.

4.2.4 Bilan sur les structures transistor

La caractérisation électrique des structures transistor, couplée à une étude cryogénique, a permis de montrer la présence de barrières tunnel sur les dispositifs, auxquelles viennent s'ajouter des barrières Schottky pour les nanotubes semi-conducteurs. Les paramètres de barrières extraits par l'utilisation du modèle de Simmons laissent suggérer la présence d'oxydes, ce qui a confirmé la caractérisation physique par XPS. Ce modèle décrit de façon tout à fait correcte les caractéristiques obtenues mettant en jeu des contacts de type TiN. La polycristallinité des plots de Si peut expliquer les incertitudes relativement importantes sur les paramètres extraits de barrières, la caractérisation XPS mettant en évidence la présence de SiO_2 .

4.2.5 Application transistor

De nombreux problèmes liés aux structures nous ont empêché de mettre en évidence de façon claire un effet de champ. De plus, même si l'effet de champ est théoriquement assez élevé pour que les nanotubes puissent le ressentir, il reste relativement faible comparé aux effets de champ de dispositifs montrés dans la littérature (annexe B). Néanmoins il a été montré par 2 fois sur 2 structures différentes : la première fois sur une structure de type A1 (pas d'électrodes de grille latérales), et la deuxième fois sur une structure de type A3 (2 électrodes de grille latérales), le substrat jouant le rôle de grille dans les deux cas. La figure 4.13 montre les résultats obtenus pour

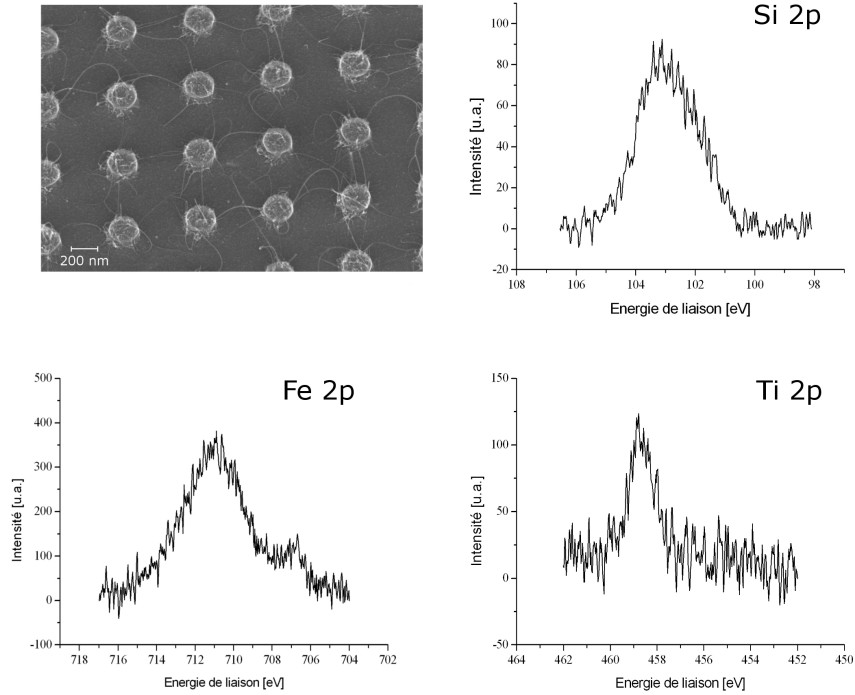


FIG. 4.12 – Image MEB de la structure A4 sur laquelle ont été enregistrés les spectres des raies Si $2p$, Fe $2p$ et Ti $2p$.

chacune des structures testées. Pour la structure A1, la tension entre E1 et E2 est fixée à 3 V, et la tension de grille varie entre 20 V et -40 V (nécessaire pour ressentir un potentiel électrostatique au niveau des nanotubes, à cause de l'écrantage lié aux électrodes). Sur la structure de type A3, la tension est appliquée entre E1 et E2 et varie entre 0 et 0,5 V pour 3 tensions de grille différentes : -50 V, 0 V et +50 V.

On observe un effet de champ de type P dans le premier cas, comme il a été généralement constaté dans la littérature lorsque les nanotubes sont exposés à l'air. Le ratio I_{ON}/I_{OFF} est très faible (de l'ordre de 5), et la courbe présente un phénomène d'hystérésis. La tension entre drain et source appliquée est relativement élevée, mais en-dessous de cette valeur le courant est difficilement détectable. Dans le deuxième cas un effet de champ de type N est observé : la conductance est plus élevée lorsque la tension de grille tend vers les valeurs positives. Les courants particulièrement élevés peuvent s'expliquer par la présence de nanotubes métalliques dans la structure. Ces deux résultats sont en contradiction, alors que les systèmes semblent plus ou moins être les mêmes, et caractérisés dans les mêmes conditions.

Nous avons vu que le nanotube de carbone n'est pas sensible aux MIGS, donc la présence d'états d'interface (très probable ici de par la présence du fer) ne peut expliquer cette différence de comportement. De même les dispositifs étant testés dans les deux cas à l'air, l'observation des deux types d'effet de champ ne peut s'expliquer par l'environnement gazeux (présence de molécules d'oxygène jouant le rôle de dopant électrostatique local au niveau des contacts et expliquant l'effet de champ de type P observé dans la littérature). Deux paramètres peuvent expliquer cette différence de comportement entre les deux cas observés : la largeur de bande interdite et le travail de sortie du nanotube.

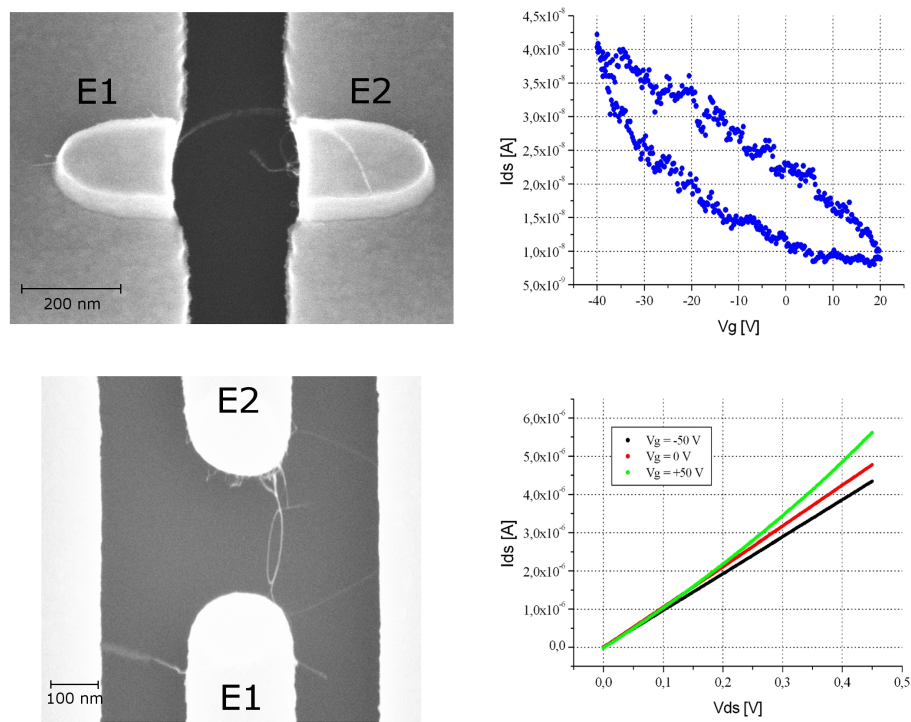


FIG. 4.13 – Images MEB et caractéristiques I-V associées illustrant l'effet de champ observé sur la structure. Le premier cas (haut) illustre un effet de champ de type *P*, la mesure est réalisée en fixant $V_{ds}=3$ V et en balayant V_G entre +20 V et -40 V (courbe de transfert). Le deuxième cas (bas) illustre un effet de champ de type *N*, en balayant V_{ds} entre 0 et 0,45 V, pour 3 tensions de grille différentes.

4.2.5.1 Largeur de bande interdite

Nous avons vu dans le chapitre I que la largeur de bande interdite du nanotube semiconducteur dépendait du diamètre selon la relation :

$$E_g = \frac{0,83}{d_t(\text{en nm})} \quad (4.3)$$

Le diamètre des nanotubes se situe globalement entre 0,7 et 1,8 nm (chapitre II), ce qui fait que la valeur de la largeur de bande interdite E_g vérifie :

$$0,46\text{eV} < E_g < 1,19\text{eV} \quad (4.4)$$

En supposant que le niveau de Fermi du nanotube se situe au milieu de sa bande interdite, eV_n (défini dans le chapitre I) varie entre 0,23 et 0,60 eV, ce qui donne au final une variation du travail de sortie du nanotube $\Delta\Phi_s=0,37$ eV. Le travail de sortie peut donc varier de façon relativement significative d'un nanotube à l'autre en fonction de son diamètre. Cela peut donc résulter en un positionnement du niveau de Fermi du nanotube par rapport à celui du métal d'électrode différent selon les cas, donnant dans un cas une courbure de bande favorable au passage des électrons (type N), et dans l'autre cas favorable au passage des trous (type P).

4.2.5.2 Travail de sortie

Les travaux de sortie du Si (dans notre cas dégénéré de type n par dopage au phosphore) et du TiN sont respectivement d'environ 4 eV et 4,5 eV. Pour le nanotube de carbone, s'il est généralement admis que son travail de sortie se situe entre 4,5 eV et 5 eV, on trouve dans la littérature des publications rapportant la variation de celui-ci en fonction de différents facteurs.

Ainsi, il semble que les nanotubes organisés sous forme de faisceau voit leurs travaux de sortie varier. Su et al. [136] ont calculé les valeurs des travaux de sortie théoriques de nanotubes de carbone mono-paroi organisés en faisceau et il semble que l'interaction entre nanotubes joue un rôle sur la valeur du travail de sortie, qui diminue avec la distance inter-tubes. Il semble également que la terminaison du nanotube (terminé par des atomes d'hydrogène ou par des atomes de carbone) impacte fortement le travail de sortie : un nanotube se terminant par des liaisons hydrogène a un travail de sortie bien inférieur à celui se terminant par des liaisons carbone (figure 4.14).

Nous avons également trouvé une publication concluant sur la variation de la valeur de Φ_{CNT} au sein d'un même nanotube. En effet, le travail de sortie ne semble pas prendre la même valeur selon la position où l'on se situe sur le nanotube. Liu et al. [137] ont montré, à partir de mesures expérimentales faites en émission thermoïonique, que le travail de sortie variait localement au sein d'un nanotube. Ainsi, ils ont déterminé que le travail de sortie d'un nanotube en son centre valait autour de 4,8 – 4,9 eV (en bon accord avec les autres publications de la littérature) et prenait des valeurs inférieures au niveau des extrémités du nanotube (valeur non déterminée).

Dans le cas de nos dispositifs, nous semblons entrer dans ces cas particuliers, à savoir que nos nanotubes peuvent s'assembler en faisceau entre les électrodes comme ils peuvent ponter individuellement, et aussi bien contacter les électrodes par les sommets (extrémités) ou par les parois. Le travail de sortie du nanotube peut soit être supérieur à celui de l'électrode, ce qui

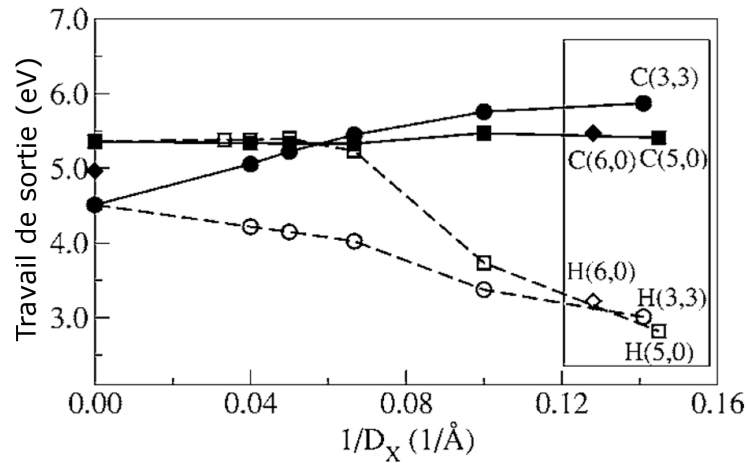


FIG. 4.14 – Travaux de sortie de nanotubes mono-paroi en fonction de l'inverse de la distance inter-tubes $1/D_X$. Les valeurs dans la boîte sont les travaux de sortie de faisceaux de nanotubes de carbone. Les valeurs pour $1/D_X = 0$ sont les travaux de sortie de nanotubes mono-paroi isolés de longueur infinie. D'après [136].

favorise le transport par les électrons (effet de champ de type N), ou soit être inférieur à celui de l'électrode, favorisant le transport par les trous (effet de champ de type P). Ces considérations faites sur la variabilité de la valeur du travail de sortie du nanotube peuvent expliquer nos observations expérimentales.

4.3 Caractérisation des structures HGTS

Comme pour les structures transistors, nous présentons dans un premier temps les résultats des caractérisations électrique puis physique.

4.3.1 Mesures électriques

Les structures HGTS ont été mesurées à l'aide du testeur sous pointes automatique. Un certain nombre d'informations, comme le taux de connexion, les géométries privilégiées ou encore les gammes de courants, ont été déterminés sur les deux échantillons testés.

4.3.1.1 Statistiques de connexions électriques

L'échantillon Carb-1 révèle un taux de connexion de l'ordre de 12,7% : 39 unités de test se sont révélées conductrices sur les 308 unités testées au total. L'échantillon Carb-2 présente un taux de connexion supérieur : 23,3% avec 86 unités de test conductrices sur 369 unités testées. Si l'on rapporte ce taux de connexion aux distances inter-électrodes (tableau 4.1) on se rend compte pour l'échantillon Carb-1 que la connexion électrique est réalisée pour les distances entre électrodes allant jusqu'à $3 \mu\text{m}$ (aucune connexion électrique pour des espacements au-delà de cette valeur). 27,5% des unités de tests ayant une distance inter-électrodes de 200 nm sont conductrices, et ce taux de pontage diminue avec la distance inter-electrodes (seulement 8% des unités de tests avec une distance inter-électrodes de $3 \mu\text{m}$ sont connectées électriquement). L'échantillon Carb-2

présente des taux de connexion plus élevés pour les courtes distances (45% des unités de test distantes de 200 nm sont connectées électriquement, soit environ 1 sur 2), et relativement élevés pour les distances entre électrodes élevées (pour un espacement inter-électrodes de 5 μm , plus d'1 unité de tests sur 4 est connectée électriquement).

Échantillon	Distance inter-électrodes (en nm)								
	200	250	300	500	1k	2k	3k	4k	5k
Carb-1	27,5%	20%	17,5%	15%	5%	7,5%	8%	0%	0%
Carb-2	45%	35%	11%	11%	17,5%	13%	32%	26%	27%

TAB. 4.1 – Taux de connexion électrique pour chaque distance entre électrodes et par échantillon.

4.3.1.2 Géométries privilégiées

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre II, les structures HGTS ont été dessinées à partir de 2 géométries d'électrodes différentes (électrode plane ou "en pointe") et forment 4 combinaisons possibles :

- configuration plan – plan,
- configuration plan – pointe,
- configuration pointe – pointe,
- configuration 4 pointes – 4 pointes.

Le taux de connexion a été déterminé pour chacune des configurations, les résultats sont synthétisés dans le tableau 4.2. Le taux de connexion n'est pas donné sur l'échantillon Carb-1 pour les unités de tests ayant la configuration d'électrode plan – plan, l'interprétation des mesures électriques étant ambiguë pour ces unités de tests. Les courbes I-V obtenues nous ont laissé penser que ces unités de test se trouvaient en court-circuit, à cause de problèmes de réalisations technologiques.

Échantillon	Configuration			
	Pl-Pl	Pl-P	P-P	4P-4P
Carb-1	–	22,6%	12,9%	7,3%
Carb-2	28,1%	32,8%	14,8%	19%

TAB. 4.2 – Taux de connexion électrique selon la configuration, pour chaque échantillon (Pl : plan, P : pointe, 4P : 4 pointes).

On peut penser en première approximation que plus grandes sont les dimensions des électrodes, plus élevée est la probabilité de connexion électrique. Ceci ne semble pas réellement se vérifier, pour aucun des échantillons : le taux de connexion sur Carb-1 est plus élevé sur une configuration mettant en jeu 1 seule pointe de part et d'autre (pointe – pointe) plutôt que 4 pointes. De même pour Carb-2, bien que les taux de connexions soient sensiblement égaux, une configuration plan – pointe semble préférable à une configuration pointe – pointe. Cela semble conforter les quelques observations MEB qui ont été faites dans le chapitre II montrant des croissances peu denses.

4.3.1.3 Gammes de courant et allure des courbes

Les courants mesurés sur ces échantillons se situent entre 10^{-11} A et 10^{-5} A (entre 0 et 3 V). Si l'on détaille la statistique on obtient la répartition suivante en fonction des différents domaines de courants (pour une polarisation de 3 V) :

- 62 des unités de tests ont un courant qui se situe dans la gamme 10^{-11} – 10^{-9} A (soit 50%),
- 55 des unités de tests ont un courant qui se situe dans la gamme 10^{-9} – 10^{-6} A (soit 43,7%),
- 8 ont un courant supérieur à 10^{-6} A (soit 6,3%).

Les valeurs de courant sont globalement faibles (quasiment toutes en dessous de 10^{-6} A), surtout si l'on considère que chaque structure doit comporter un certain nombre de nanotubes en parallèle. De même que l'on s'attendrait à avoir des configurations privilégiées favorisant la connexion électrique, on s'attend à mesurer, à géométries de pointes équivalentes, des courants de plus en plus faibles pour des distances entre électrodes de plus en plus élevées. La figure 4.15 représente pour deux types de géométries les courants mesurés (à 3 V) en fonction de l'espacement des électrodes, pour l'échantillon Carb-2.

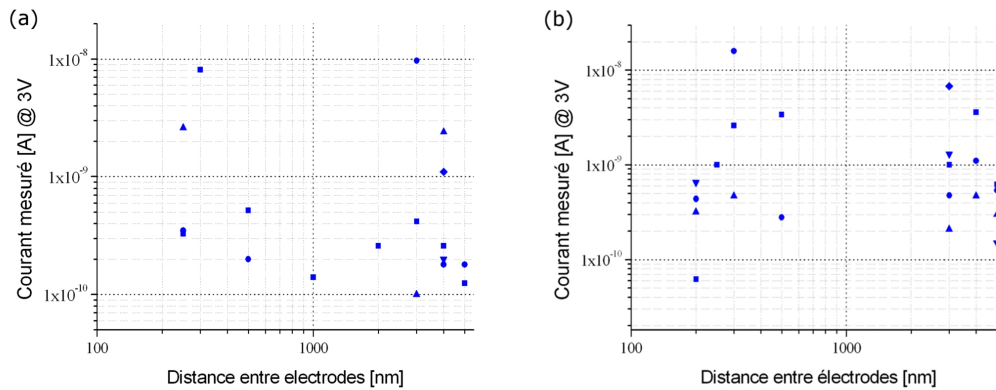


FIG. 4.15 – Représentation des courants mesurés (à 3 V) en fonction de la distance inter électrodes pour les configurations (a) plan-plan et (b) plan-pointe, pour l'échantillon Carb-2. Certaines distances n'ont pu être mesurées à cause de l'absence d'unités de tests conductrices.

On n'observe pas de tendance se dégager de ces graphiques, les courants se situent tous globalement entre 10^{-11} A et 10^{-8} A. On observe de fortes variations pour une même distance entre électrodes. On peut en déduire que la résistance intrinsèque au nanotube (associée à la longueur du tube) ne contribue que faiblement à la résistance totale, et que ce sont les contacts qui sont essentiellement résistifs. Il est également intéressant de noter que les gammes de courant observées pour chacune des configurations sont les mêmes, alors qu'on aurait pu attendre pour la configuration plan-plan un plus grand nombre de nanotubes, donc des courants plus élevés.

En ce qui concerne l'allure des courbes (figure 4.16), il a été globalement constaté que les unités de tests ayant une conduction élevée présentent des caractéristiques I-V se rapprochant d'une droite (cas a). Les unités de test les moins conductrices présentent des caractéristiques I-V de forme exponentielle la plupart du temps (cas b et d). Néanmoins certaines caractéristiques

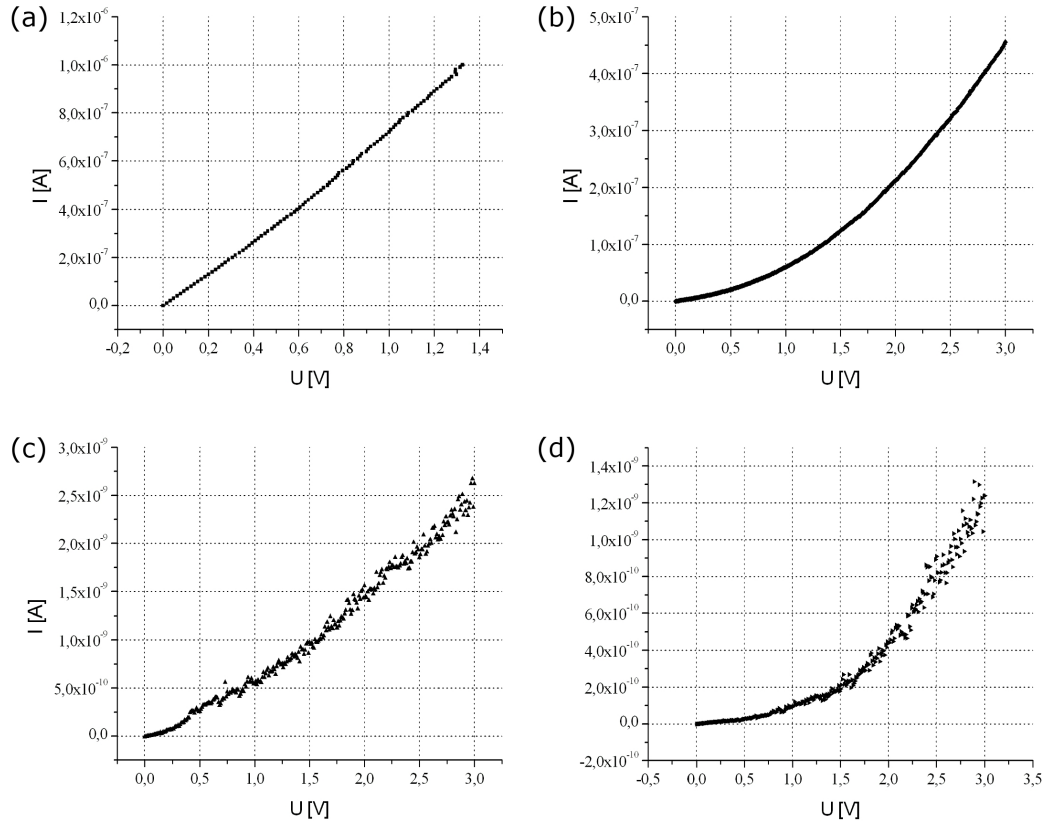


FIG. 4.16 – Différents comportements observés sur les unités de tests.

présentent également un comportement quasi-linéaire pour de courants faibles (cas c). Cette différence de comportement peut refléter la présence de barrières aux interfaces de différentes natures (les nanotubes n'ont pas tous les mêmes barrières aux interfaces, donc la hauteur de barrière n'est pas la même) ou aux caractéristiques différentes (les largeurs de barrières peuvent être localement différentes). De plus il est certain que la nature du nanotube (métallique ou semi-conducteur), et le ratio nanotube métallique/nanotube semi-conducteurs, sont autant de paramètres jouant sur la conductivité d'une unité de tests.

4.3.2 Modélisation

D'une manière générale, les caractéristiques semblent être plus ou moins bien décrites par le modèle de Simmons, de la même façon que ce qui a été observé sur les structures de type transistor, comme l'illustre la figure 4.17. La tendance observée est bien représentée par le modèle, les ordres de grandeur semblent corrects mais les incertitudes sur les valeurs sont grandes.

A partir du modèle de Simmons, nous avons simulé différentes courbes I-V pour évaluer l'influence des différents paramètres (Φ , Δz et S) sur l'allure des courbes, afin de voir si la forme des courbes observées expérimentalement s'expliquait par la variation de l'un des paramètres (figure 4.18).

Une courbe référence (a) est simulée avec les paramètres suivants : la barrière a une hauteur Φ de 3 eV et une largeur Δz valant 1 nanomètre, et le passage du courant s'effectue à travers une

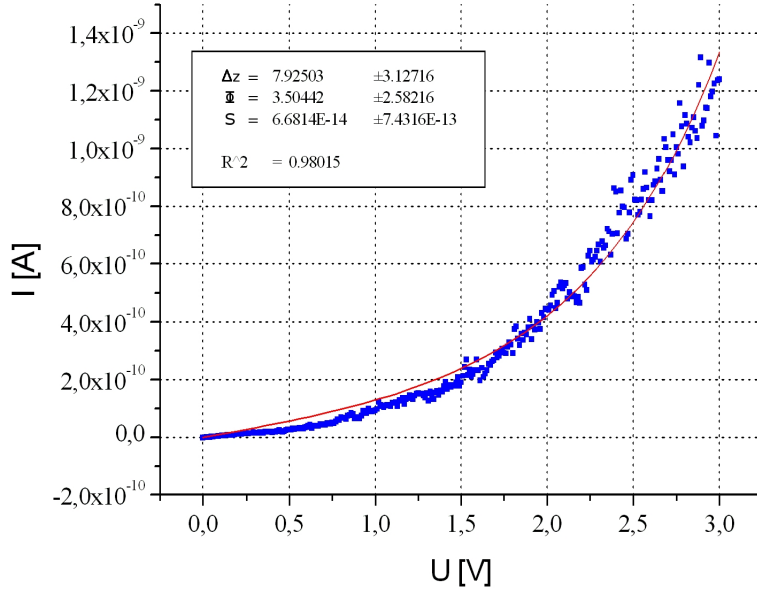


FIG. 4.17 – Modélisation de la caractéristique I-V par la loi de Simmons.

surface de contact de 10 nm^2 . Les courbes (b) et (c) montrent que la variation de la surface de contact n'affecte en rien la forme de la courbe, ce qui semble normal étant donné que le courant est directement proportionnel à la surface. Par contre la variation des paramètres Φ et Δz a une conséquence directe sur la forme de la courbe.

La diminution de Φ semble accentuer le « coude » observé alors que l'augmentation de Φ semble légèrement lisser la courbe. Dans le premier cas cela s'explique par le fait que lorsque la tension appliquée V_{polar} est assez grande pour que $e \cdot V_{polar}$ soit supérieur à 2 eV (hauteur de barrière), la barrière tunnel s'amincit, permettant une densité de courant plus élevée (cf. figure 4.19). Plus la hauteur de barrière sera élevée, plus il faudra polariser pour amincir la barrière. Il semble donc que pour des valeurs de Φ très élevées, la polarisation pour de faibles tensions ne permet pas d'amincir la barrière ce qui explique que l'on se rapproche d'un comportement linéaire. Cependant, il semble difficile d'un point de vue physique d'avoir une hauteur de barrière de l'ordre de plusieurs eV, sachant que le travail de sortie du silicium se situe autour de 4-5 eV. La variation de la hauteur de barrière ne semble donc pas bien expliquer l'observation expérimentale de courbes quasi-linéaires mais peut expliquer le décalage du coude observé sur les courbes. On voit par contre que la diminution de la largeur de barrière tend vers l'obtention d'une courbe linéaire, ce qui est acceptable physiquement. L'augmentation forte de la largeur de barrière résulte en l'obtention d'une courbe avec un coude fortement accentué, ce qui est également observé.

On peut donc expliquer la variété de courbes obtenues par la variation, à priori locale, des caractéristiques de la barrière. On peut facilement envisager qu'au sein d'une même structure chaque nanotube voit une barrière, à son interface avec l'électrode, différente des autres nanotubes, avec une épaisseur de barrière et une hauteur de barrière localement différentes.

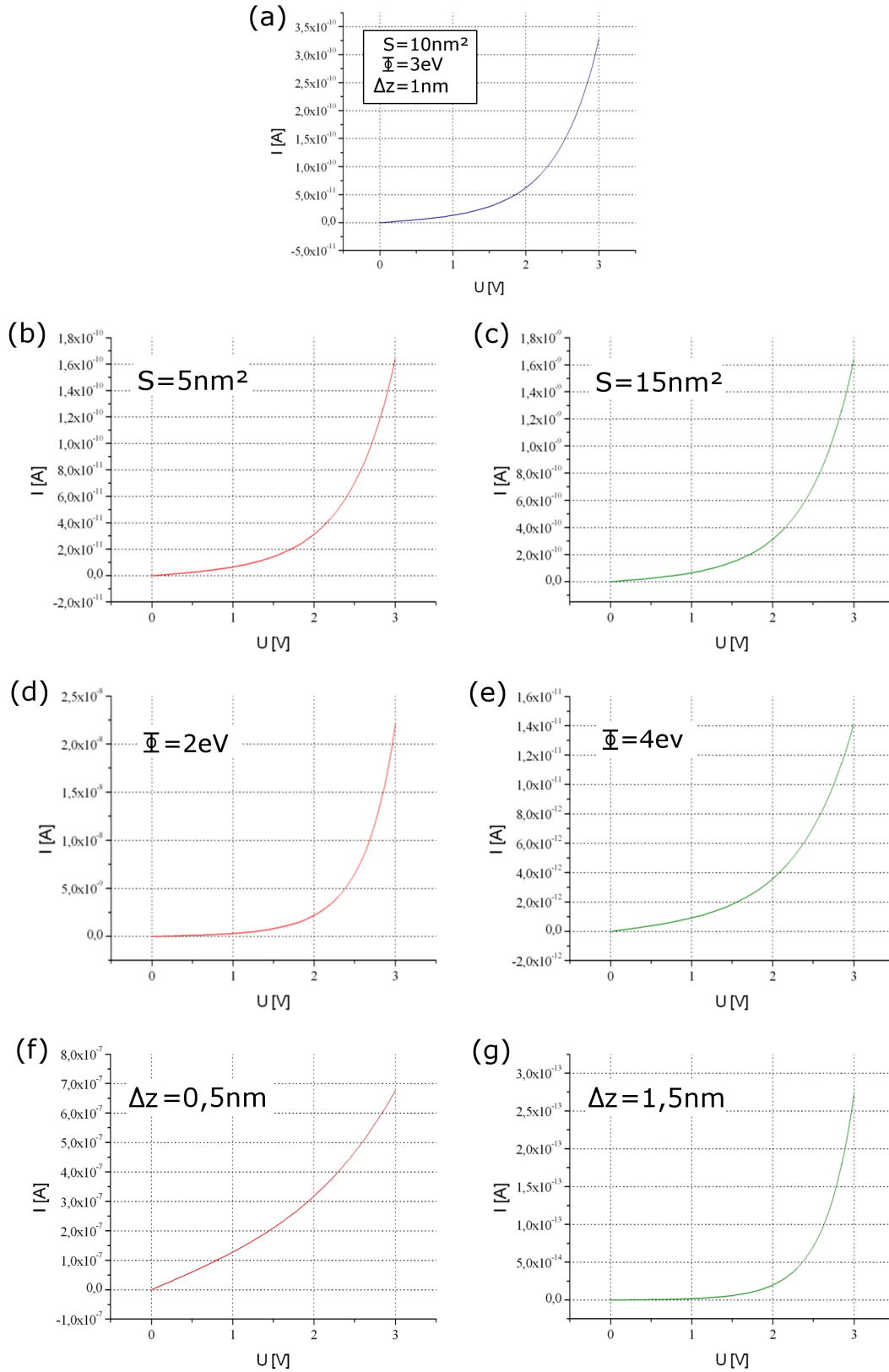


FIG. 4.18 – Simulation de courbes I-V à partir du modèle de Simmons, en faisant varier les paramètres. La courbe (a) représente la courbe de référence pour laquelle S , Φ et Δz sont fixés, alors que sur les courbes (b) à (g) est simulée la variation d'un paramètre en gardant les autres constants. La variation de S est illustrée sur les courbes (b) et (c), celle de Φ sur les courbes (d) et (e) et enfin la variation de Δz sur les courbes (f) et (g).

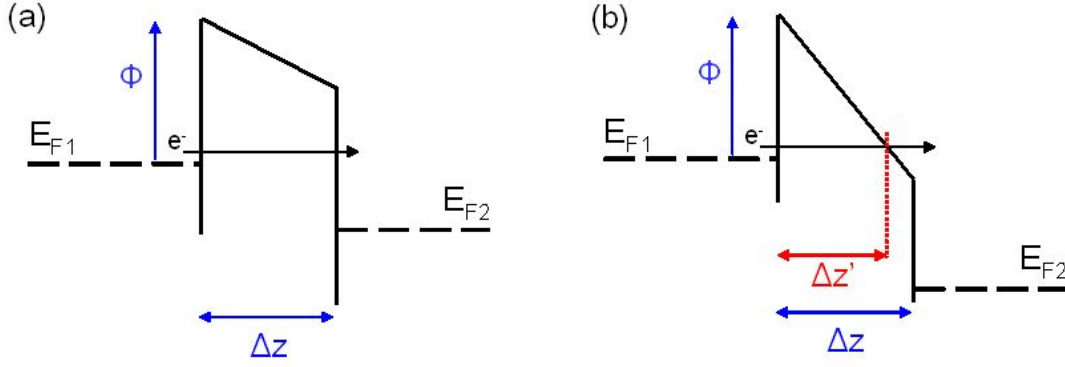


FIG. 4.19 – Diagrammes de bande lorsque (a) $eV_{polar} < \Phi$ et (b) $eV_{polar} > \Phi$. Dans le deuxième cas la largeur de barrière effective $\Delta z'$ est plus petite que la largeur de barrière physique Δz .

4.3.3 Caractérisation physique des interfaces

4.3.3.1 Analyse MET

La caractérisation des interfaces ici n'est pas effectuée directement sur les structures comme cela était le cas pour les structures transistor, mais sur des échantillons permettant notamment la préparation pour la caractérisation MET. Pour l'étude des interfaces avant croissance, la préparation des échantillons se fait de façon "classique" : après découpage et collage de deux échantillons, un polissage est effectué, suivi d'un amincissement ionique. Pour l'observation des interfaces après croissance des nanotubes, une méthode originale de fabrication d'échantillons a été élaborée au LETI : des lames minces de silicium sont fabriqués par FIB à partir de silicium massif sur lequel a été déposé au préalable le système catalytique. L'intérêt de cette méthode est que la préparation d'échantillon s'effectue avant la croissance, une préparation d'échantillon après croissance risquerait d'endommager les nanotubes.

Pour l'étude du système catalytique après croissance, le système catalytique utilisé est légèrement différent de celui utilisé sur les structures HGTS. Une couche de silicium amorphe a-Si d'une épaisseur de 5 nm est déposée (sur le substrat en silicium mono-cristallin) avant le dépôt du catalyseur Fe d'épaisseur 2 nm. Malgré cette différence de cristallinité des matériaux, nous supposons que les observations faites sur ce système catalytique sont en partie applicables au système poly-Si/Fe. La figure 4.20 présente les clichés MET réalisés sur les échantillons. Le mécanisme de croissance des nanotubes par la base est prouvé sur ces clichés où l'on voit clairement les plans de graphène démarrer de la particule de catalyseur.

On peut noter la présence de plusieurs couches de natures différentes entre la particule de catalyseur et le substrat de silicium. L'analyse élémentaire révèle la présence d'une fine couche de SiO_2 en surface du silicium monocristallin, suivi d'une couche visiblement cristalline, contenant du Fe et du Si. Il s'est probablement formé un siliciure de fer dont la stoechiométrie est inconnue. Enfin cet empilement est recouvert d'une couche épaisse de SiO_2 dans laquelle on retrouve des nanoparticules de fer, pouvant catalyser la croissance comme observé sur le cliché de gauche de la figure 4.20. Enfin, l'épaisseur totale de cet ensemble de couche avoisine les 12 nm, supérieure aux 7 nm de couches catalytiques déposées. Il est possible que le silicium du substrat ait participé à

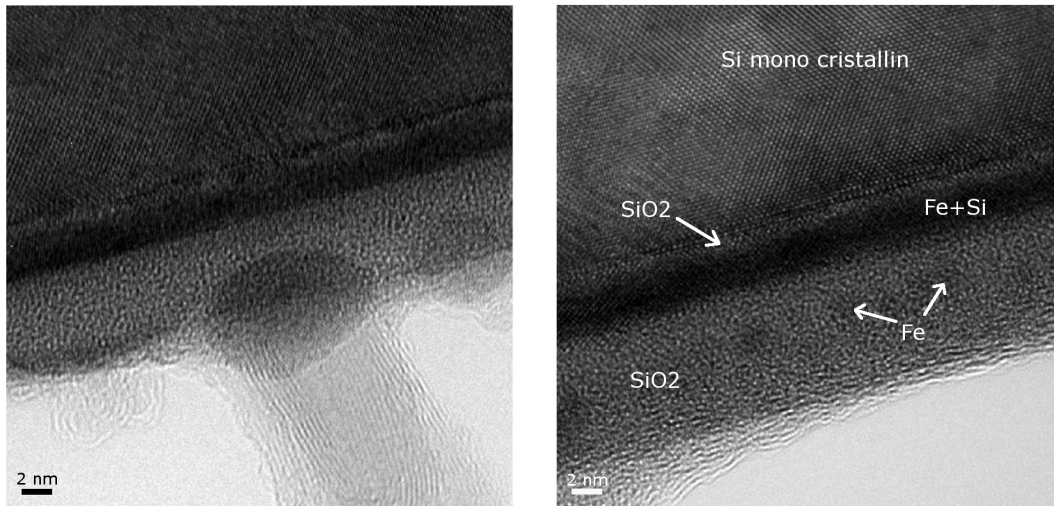


FIG. 4.20 – Clichés MET de l'interface Si (monocristallin) / a-Si (5 nm) / Fe (2 nm) après croissance de nanotubes. Le cliché de gauche met en évidence la présence d'un nanotube à petit nombre de parois (FWCNT) et la croissance par la base. L'attribution des différentes couches observables est effectuée sur le cliché de droite.

la formation des différentes couches observées.

4.3.3.2 Considérations physiques

4.3.3.2.1 Oxyde SiO_2 Les couches de SiO_2 agissent comme des barrières au transport. Il est intéressant de noter que les nanoparticules se retrouvent ancrées dans la couche épaisse de silice alors que les feuillets graphitiques démarrent en surface de la couche de SiO_2 : il est possible que la catalyseur joue donc un rôle dans le transport électronique, et la qualité des barrières. Cet oxyde épais présent en surface ne semble pas le résultat d'une oxydation native du silicium, à cause de la présence des particules catalytiques dans le volume de la couche.

4.3.3.2.2 Siliciure de fer Le procédé de croissance fait appel à une étape d'oxydation du catalyseur par un plasma O_2 . On s'attend donc à obtenir une des formes thermodynamiquement stables de l'oxyde de Fer : FeO , Fe_2O_3 ou Fe_3O_4 , sachant que Fe_2O_3 semble être la forme la plus probable. L'oxyde formé se retrouve donc en contact avec une couche de Si, et nous avons donc cherché à savoir si la formation d'un siliciure de fer (qui peut être FeSi , FeSi_2 , Fe_3Si ou Fe_5Si_3) était thermodynamiquement favorable.

Nous avons calculé l'enthalpie libre de réaction $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ de toutes les réactions possibles. Étant donné que les phases en présence sont solides, l'entropie ΔS est proche de 0 et donc ΔG est approximée égale à l'enthalpie de réaction ΔH . Le calcul des enthalpies est effectué à partir des valeurs d'enthalpies de formation des siliciures et oxydes données dans [138], et selon la procédure donnée dans cette même publication, qui donne des énergies avec pour unité la kcal/gatom.

On peut constater que tous les réactions de formation d'un siliciure, quel qu'il soit, sont

Siliciure formé	Oxyde de fer	Réaction	ΔG (kcal/gatom)
FeSi	FeO	$2 \text{ FeO} + 3 \text{ Si} \rightarrow \text{SiO}_2 + 2 \text{ FeSi}$	-16,7
	Fe ₂ O ₃	$2 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 7 \text{ Si} \rightarrow 3 \text{ SiO}_2 + 4 \text{ FeSi}$	-17,7
	Fe ₃ O ₄	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 5 \text{ Si} \rightarrow 2 \text{ SiO}_2 + 3 \text{ FeSi}$	-16,8
FeSi ₂	FeO	$2 \text{ FeO} + 5 \text{ Si} \rightarrow \text{SiO}_2 + 2 \text{ FeSi}_2$	-12,4
	Fe ₂ O ₃	$2 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 11 \text{ Si} \rightarrow 3 \text{ SiO}_2 + 4 \text{ FeSi}_2$	-13,8
	Fe ₃ O ₄	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8 \text{ Si} \rightarrow 2 \text{ SiO}_2 + 3 \text{ FeSi}_2$	-13,0
Fe ₃ Si	FeO	$6 \text{ FeO} + 5 \text{ Si} \rightarrow 3 \text{ SiO}_2 + 2 \text{ Fe}_3\text{Si}$	-16,5
	Fe ₂ O ₃	$6 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 13 \text{ Si} \rightarrow 9 \text{ SiO}_2 + 4 \text{ Fe}_3\text{Si}$	-17,7
	Fe ₃ O ₄	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3 \text{ Si} \rightarrow 2 \text{ SiO}_2 + \text{Fe}_3\text{Si}$	-16,7
Fe ₅ Si ₃	FeO	$10 \text{ FeO} + 11 \text{ Si} \rightarrow 5 \text{ SiO}_2 + 2 \text{ Fe}_5\text{Si}_3$	-15,0
	Fe ₂ O ₃	$10 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 27 \text{ Si} \rightarrow 15 \text{ SiO}_2 + 5 \text{ Fe}_5\text{Si}_3$	-16,4
	Fe ₃ O ₄	$5 \text{ Fe}_3\text{O}_4 + 19 \text{ Si} \rightarrow 10 \text{ SiO}_2 + 3 \text{ Fe}_5\text{Si}_3$	-15,4

TAB. 4.3 – Liste des réactions de formation de siliciure et enthalpies de réaction calculées à partir des données de [138]. Les enthalpies de formation sont celles données à 25°C.

favorables thermodynamiquement. Le deuxième produit de réaction est l'oxyde de silicium SiO₂, ce qui conforte les observations effectuées au MET.

Si l'on s'intéresse davantage aux siliciures, il est important de noter également que pour les 4 formes stables du siliciure que l'on peut obtenir il en existe une qui présente des propriétés électriques différentes selon la phase sous laquelle elle cristallise : FeSi₂. Ce siliciure existe sous 4 phases différentes. Le tableau 4.4 donne les différentes phases existantes ainsi que la propriété associée à chacune des phases [139].

Phase	α	β	γ et s
Propriété	métallique	SC ($E_g=0,9$ eV)	magnétique et métastable

TAB. 4.4 – Propriété associée à chaque phase du siliciure de fer FeSi₂ (SC=semiconducteur).

Ainsi la phase β est semiconductrice avec une largeur de bande interdite de l'ordre de 0,9 eV. Cette phase β est stable jusqu'à 1000°C, température au-delà de laquelle FeSi₂ passe en phase métallique α [140]. On peut noter par conséquent que si jamais le siliciure obtenu durant la croissance est le siliciure SiFe₂, celui-ci se présentera probablement sous sa phase β qui est semiconductrice. Par conséquent cette couche de siliciure peut potentiellement constituer une barrière supplémentaire au niveau du contact entre substrat et nanotubes.

4.3.3.3 Système catalytique poly-Si/Fe

La majeure différence entre le système catalytique étudié par MET et celui utilisé pour les croissances est la nature du substrat : la présence de plusieurs cristaux de silicium et de joints de grains peuvent expliquer les écarts au modèle observés. Comme nous l'avons mentionné précédemment l'orientation cristallographique des grains de Si influence la cinétique de réaction de formation du siliciure, et donc de la couche de SiO₂. Les épaisseurs des diverses couches sont

différentes selon les grains, ainsi les nanotubes ont des largeurs de barrière différentes les uns des autres. La présence de joints de grains doit avoir un rôle également sur la diffusion des espèces et formation des barrières, en modulant l'épaisseur des barrières formées selon l'orientation cristallographique de grains. L'orientation cristallographique des grains joue un rôle par exemple en microélectronique dans la cinétique de formation des siliciures de nickel. Ces hypothèses nécessitent d'être confortées par une analyse MET sur le système catalytique d'intérêt.

4.4 Discussion des résultats obtenus sur les deux types de structures

Les deux types de structures ont finalement révélé la présence d'un certain nombre de barrières : barrières liées à l'oxydation naturelle des matériaux, aux électrodes et procédés utilisés. Au final on semble néanmoins se retrouver avec à peu près les mêmes barrières sur les deux structures, alors que les procédés sont différents sur les deux structures, et ce notamment sur deux points particuliers :

- nous n'avons pas constaté de réelle différence dans les courbes obtenues sur les structures transistor, quel que soit l'état d'oxydation du catalyseur avant croissance,
- le procédé de croissance sur les structures HGTS fait appel à un étape de préparation du catalyseur par plasma O_2 , étape que l'on n'a pas sur les structures transistor.

Nous interprétons l'absence de différences dans les courbes obtenues sur structures transistor entre catalyseur Fe et Fe_2O_3 de la façon suivante : les plots de silicium étant initialement oxydés avant dépôt de catalyseur (comme semble le démontrer l'analyse XPS), le catalyseur déposée par dessus (quelque soit sa forme) ne réagit pas thermodynamiquement avec SiO_2 (par exemple la réaction entre Fe et SiO_2 est énergétiquement défavorable) mais ne fait que catalyser la réaction de croissance. Pour les structures HGTS, cet étape de plasma sous O_2 , nécessaire pour l'obtention d'objets de petits diamètres, permet finalement de créer cette couche de SiO_2 , via la réaction entre Si et Fe_2O_3 . On se retrouve donc au final pour les deux types de structures avec une couche de SiO_2 , la première étant dans un cas une couche d'oxyde natif et dans l'autre cas un produit de la réaction entre catalyseur et substrat Si. La différence vient que pour les structures HGTS on a également formation d'une couche de siliciure, ce qui donc n'est probablement pas le cas pour les structures transistor. Cependant, l'absence de réelle différence (en termes de caractéristiques électriques) entre les deux structures peut laisser penser que cette couche de siliciure n'agit pas en tant que barrière.

4.5 Conclusions

La caractérisation électrique des structures transistor a montré la présence de barrières de potentiel pour tous les types de contacts possibles. L'étude de ces barrières n'ayant pu être réalisé par effet de champ à cause d'un mauvais couplage capacitif entre les nanotubes et les électrodes de grille, elle a été effectuée par observation des différentes caractéristiques obtenues selon le type de contact en jeu, par claquage des nanotubes et complétée par une étude cryogénique. Tous ces tests ont mis en évidence la présence à la fois de barrières tunnel (pour tous les nanotubes) et Schottky (pour les nanotubes semiconducteurs). La modélisation par la loi de Simmons

des caractéristiques donnent des paramètres de barrières correspondant à ceux d'oxydes présents en surface des électrodes, interprétation confortée par la caractérisation XPS. Ces barrières expliquent pourquoi un contact de type TiN semble donner de meilleurs résultats : hauteurs et épaisseurs de barrières sont plus faibles que pour SiO_2 sur Si.

La caractérisation des structures HGTS va dans le même sens que ce qui a été constaté sur les structures transistor : présence de barrières de potentiel aux interfaces, dont les résistances occultent d'ailleurs les résistances intrinsèques aux nanotubes, la résistance d'un dispositif ne dépendant pas de la longueur des nanotubes entre les électrodes. Nous avons également vu que pour ces structures la formation de la couche de SiO_2 ne résulte pas de l'oxydation native du silicium mais de réactions thermodynamiques à partir de Si et Fe_2O_3 , donnant un siliciure de fer et l'oxyde de silicium. Enfin, la poly-cristallinité du silicium peut expliquer pourquoi le modèle ne corrèle pas parfaitement les courbes expérimentales : la cinétique d'oxydation des grains dépend de leur orientation cristallographique.

La qualité du contact sur un nanotube est donc sujette à de nombreux paramètres : elle dépend du type de croissance (base ou sommet), du procédé de croissance (étape de plasma O_2), des matériaux en jeu (oxydes associés à larges bandes interdites). A partir de ces constatations, nous allons dans le chapitre suivant essayer d'expliquer quelques résultats observés dans la littérature sur l'auto-contact de nanotubes, et positionner nos résultats. Nous tenterons au final de proposer des solutions d'intégration des nanotubes en fonction de l'application visée.

Chapitre 5

Discussion

Sommaire

5.1 Synthèse et comparaison des résultats	133
5.1.1 Synthèse des observations sur l'auto-contact	133
5.1.2 Comparaison avec quelques résultats de la littérature	135
5.2 Vers une optimisation du contact	141
5.2.1 Ingénierie du système catalytique	141
5.2.2 Ingénierie du dispositif	142
5.2.3 Commentaires sur les traitements post-croissances	143
5.3 Conclusions	143
Conclusion	145

Ce chapitre propose de positionner et discuter les résultats rapportés dans ce mémoire, et de voir si les conclusions que nous avons tirées sur ce qui détermine la qualité d'un contact, peuvent s'appliquer aux résultats de la littérature. Pour cela, nous effectuons un bref rappel des conclusions que nous avons tirées de nos expériences, puis comparons nos résultats avec un certain nombre de résultats extraits de la littérature. Nous en commenterons quelques uns qui viendront étayer nos conclusions. Nous proposons enfin quelques pistes de réflexion et axes de recherche pour une meilleure maîtrise de la résistance de contact entre électrodes et nanotubes, lorsque ceux-ci sont auto-contactés.

5.1 Synthèse et comparaison des résultats

5.1.1 Synthèse des observations sur l'auto-contact

L'étude de l'auto-contact nous a montré qu'il fallait distinguer les objets fabriqués en fonction du type de croissance : croissance par le sommet (ici les nanofibres) ou par la base (les nanotubes de petits diamètres).

Dans le cas des nanofibres, les caractérisations électriques et physiques ont montré que le contrôle des interfaces était primordial pour l'obtention d'un contact à transparence élevée : contrôle de l'état d'oxydation et de la rugosité des matériaux d'électrodes. Le catalyseur ne semble pas avoir joué de rôle dans la qualité du contact, étant donné que nous n'en avons trouvé aucune trace à l'interface entre nanofibre et électrode et qu'il semble s'être exclusivement retrouvé au sommet de la nanofibre.

Dans le cas des nanotubes, nos nanotubes étaient contactés par les deux extrémités et nous avons distingué le contact formé sur l'électrode de départ du contact formé sur l'électrode d'arrivée. La figure 5.1 résume les différents cas rencontrés d'auto-contact des nanotubes.

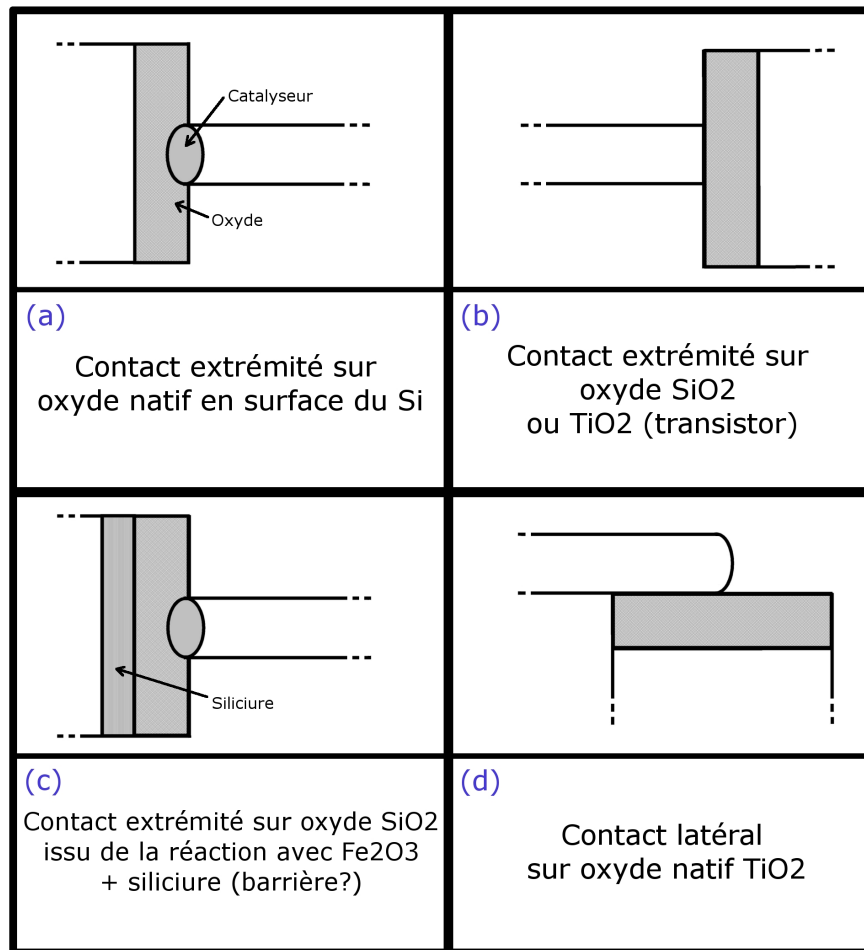


FIG. 5.1 – Illustration des différents types de contacts obtenus sur les structures à nanotubes

Aussi bien pour le contact de départ (cas a et b) que pour le contact d'arrivée (cas c et d), une barrière tunnel liée à la présence d'un oxyde (quelle que soit son origine) est présente. Pour les structures transistor le nanotube est contacté par sa première extrémité sur la couche d'oxyde natif du Si (cas a) et ponté par son autre extrémité sur le deuxième plot de Si ou sur une électrode de TiN (cas b). nous avons observé également que ce contact pouvait s'effectuer latéralement sur une électrode de TiN (cas d), en contact avec TiO₂, qui constitue une barrière de potentiel plus fine et moins haute, expliquant les meilleurs résultats obtenus sur ces électrodes. Pour les structures HGTS vient s'ajouter une couche de siliciure qui ne semble pas agir en tant que barrière (cas c), mais qui peut selon certaines conditions le devenir. L'oxydation limite sévèrement le courant passant à travers la jonction. De plus, sur les deux types de structures l'orientation cristallographique des grains de Si module l'épaisseur de l'oxyde, donc de la barrière.

Contrairement aux nanofibres la notion de rugosité ne semble pas réellement avoir de sens pour les nanotubes. Néanmoins la surface de contact est un paramètre également important et le contact latéral privilégie des contacts moins résistifs : plus grande est la surface, plus grande

est la probabilité de passage du courant par effet tunnel.

5.1.2 Comparaison avec quelques résultats de la littérature

Nous allons comparer les résultats que nous avons obtenus sur les différents types d'objets avec ceux de la littérature, obtenus par auto-contact ou reconnexion. Nous commenterons également quelques travaux significatifs afin de replacer le contexte de certaines études, et pouvoir comparer ce qui est comparable.

5.1.2.1 Nanofibres

Il existe à notre connaissance très peu de résultats rapportant la caractérisation électrique de nanofibres de carbone. On peut noter que nos travaux publiés [133] constituent la première publication à s'intéresser en profondeur au problème du contact électrique sur nanofibre, ce que ne font pas les autres publications recensées. Le tableau 5.1 résume les résultats de la littérature (remarque : le groupe nommé NASA est en fait un groupe mixte NASA/Université de Santa Clara).

Groupe Référence – année	Oak Ridge [14] – 2004	NASA [17] – 2006	Santa Clara [141] – 2008		CEA [133] – 2008
Type de contact	reconnexion	auto-contact	dispersion [†]	reconnexion	auto-contact
Diamètre d(nm)	135	50	200*		80
Longueur L(μm)	0,88	4	2*		0,8
Electrode	Ti/Au	Ti	Au	W	TiN
Résistance (kΩ)	4	13,3	87,6	6,4	7 (min) / 100 (moy)

TAB. 5.1 – Synthèse des résultats de caractérisation obtenus sur nanofibres dans la littérature († : le contact par dispersion signifie que la nanofibre est simplement posée sur l'électrode / * : diamètre et longueur déterminés à partir des photos MEB disponibles dans la publication).

Afin de pouvoir comparer les études, nous devons ramener à des dimensions communes les nanofibres de chaque étude et calculer la résistance hypothétique correspondante ; nous proposons la formule :

$$R_{extrapolee} = R_i \cdot \left(\frac{d_i}{80}\right)^2 \cdot \left(\frac{0,8}{L_i}\right)$$

dans laquelle R_i , d_i et L_i désignent respectivement les résistances, diamètres et longueurs initiales. Le premier terme entre parenthèses permet d'ajuster le diamètre de la nanofibre au diamètre moyen constaté sur nos échantillons de 80 nm, et le deuxième terme permet d'ajuster la longueur à 0,8 μm. L'extrapolation des résultats par cette formule reste une approche assez simpliste : cela suppose que la résistivité de notre nanofibre est homogène au sein des nanofibres, ce qui est faux car nous avons vu que le pied de la nanofibre est bien plus résistif que le corps. Néanmoins, en l'absence de données structurales détaillées sur les nanofibres étudiées dans la littérature, cette approche permet de discuter les résultats. Les résistances obtenues après calcul

sont données dans le tableau 5.2. Nous constatons que les meilleurs résultats expérimentaux que nous avons obtenus sur nos échantillons constituent de bons résultats à l'échelle internationale. Il est cependant difficile de réaliser un classement, car la structure des nanofibres (l'inclinaison des feuillets graphitiques au sein de la nanofibre) n'est certainement pas le même dans les différentes études ce qui peut expliquer les différences observées dans les valeurs de résistances d'un groupe à l'autre. La résistance relativement importante mesurée sur les dispositifs réalisés par dispersion montre bien que cette technique engendre des résistances de contact élevées : la présence d'une couche de contamination en surface de l'électrode d'Au constitue une barrière de potentiel importante à franchir.

Groupe Référence – année	Oak Ridge [14] – 2004	NASA [17] – 2006	Santa Clara [141] – 2008		CEA [133] – 2008
Type de contact	reconnexion	auto-contact	dispersion	reconnexion	auto-contact
$R_{extrapolee}$ (k Ω)	10,4	1,3	219	16	7 (min) / 100 (moy)

TAB. 5.2 – Extrapolation des dimensions des nanofibres à un diamètre de 80 nm et une longueur de 0,8 μm pour comparer les résultats de la littérature.

La résistance constatée sur les nanofibres de carbone du groupe californien (NASA/Université de Santa Clara) est par contre particulièrement basse. Si l'on s'intéresse davantage aux travaux du groupe californien publiés jusqu'en 2008, certains résultats semblent pour le moins surprenants : le diamètre moyen de leurs nanofibres obtenues s'échelonne entre 50 et 120 nm, mais la résistance généralement constatée reste toujours de l'ordre de 13 k Ω , quelque soit le diamètre. Nous avons vu que dans notre cas cela s'expliquait par une résistance de contact pouvant grandement varier d'une nanofibre à l'autre et masquant les effets du diamètre ; dans leur cas cela ne semble pas être le cas vu la basse résistance mesurée. Nous ne mettons pas en doute la résistance de 13,3 k Ω mesurée, mais nous nous étonnons que cette résistance ait été mesurée sur une nanofibre de 50 nm de diamètre, alors que les clichés MEB montrent souvent des diamètres de l'ordre de 100 nm.

Cependant, ce même groupe a récemment publié (en 2009) une analyse statistique des mesures électriques réalisées sur les nanofibres (sans mentionner leurs précédentes publications), et plus particulièrement la résistance mesurée en fonction du diamètre de la nanofibre [134]. Cette fois-ci, une variation de la résistance est observée en fonction du diamètre et des résistances légèrement supérieures à la résistance de 13,3 k Ω donné dans leurs précédentes publications sont mesurées (fig. 5.2). Les résistances de 13 k Ω sont cette fois obtenues pour des nanofibres de 80 nm de diamètre, ce qui, rapportée aux dimensions de nos nanofibres grâce à la formule 5.1.2.1, donne une résistance de 2,6 k Ω , contre 1,3 k Ω précédemment. Ce résultat reste meilleur par rapport aux nôtres, même s'il est empreint d'une certaine incertitude comme nous l'avons expliqué un peu plus haut. Les résultats obtenus dans cette dernière publication nous semblent plus probables au vu des conclusions que nous avons tirées de notre étude : la résistance de la nanofibre varie avec le diamètre de celle-ci (lorsque la résistance de contact devient inférieure à la résistance intrinsèque de la nanofibre).

Les auteurs ont par la suite discuté leurs résultats par une approche purement théorique (aucune caractérisation physique de leurs échantillons), et constatent que la résistance de contact

entre le substrat et la nanofibre constitue la contribution majoritaire à la résistance totale mesurée sur une nanofibre. Ils émettent également l'hypothèse de la présence d'une couche d'oxyde interfaciale. Ces interprétations sont tout à fait en accord avec les conclusions auxquelles nous avons abouties dans notre étude. Dans notre cas le paramètre rugosité de la couche intervient également dans la résistance de contact, expliquant la large dispersion.

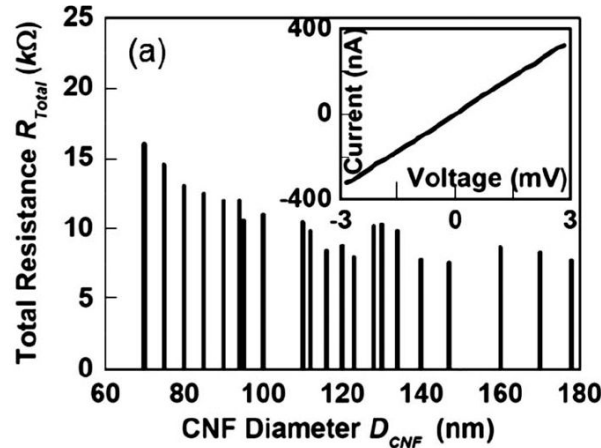


FIG. 5.2 – Résistances mesurées sur les nanofibres en fonction de leur diamètre D_{CNF} [134].

Ces résistances mesurées par le groupe de la NASA constituent des résistances tout à fait convenables : les nanofibres présentent toutes une résistance inférieure à 16 kΩ, quels que soient leurs diamètres. Néanmoins, les résistances sont également toujours supérieures à 7 kΩ : d'un point de vue technologique cette limite basse constitue une résistance trop élevée pour rendre la nanofibre d'intérêt pour les interconnexions de petites dimensions.

5.1.2.2 Nanotubes

5.1.2.2.1 Auto-contact La fabrication et la caractérisation de structures à nanotubes mono-paroi auto-contactés entre électrodes ne fait pas l'objet d'un grand nombre de publications dans la littérature, la voie reconnexion étant la plupart du temps, et de loin, la voie privilégiée pour la reprise de contact sur nanotubes. Le tableau 5.3 recense un certain nombre de travaux de la littérature pour lesquels le contact électrique a été réalisé par auto-contact (liste non exhaustive).

La différence majeure entre les différentes études vient de la façon dont est contacté le nanotube : un nanotube contacté latéralement génère de faibles résistances de contact alors qu'un nanotube contacté par son extrémité donne des résistances de contact bien plus élevées. Par exemple les structures des groupes du CRTBT Grenoble et JAIST comptent dans les 2 cas de nombreux nanotubes en parallèle et pourtant dans un cas on obtient des résistances relativement basses, alors que des résistances très élevées sont obtenues dans l'autre cas.

De même nos structures ainsi que celles du groupe de Stanford (H. Dai) comptent un petit nombre de nanotubes pontant en parallèle entre les électrodes. Pourtant nos résultats sont très en-deçà des résultats obtenus par le groupe de Stanford, qui constituent des résultats très intéressants. La façon dont contacte le nanotube apparaît donc essentielle. Une analyse fine de leurs travaux permet d'identifier les paramètres permettant d'obtenir des résistances si basses,

Groupe Référence – année	Stanford [66] – 2002	CRTBT [142] – 2003	Stanford [67] – 2005	JAIST [143]	CEA Ce mémoire	
Application	transistor	transistor	transistor	transistor	transistor	HGTS
Diamètre d(nm)	0,7–5	$\sim 1,2$	0,7–5	1,1–1,4	0,7–1,8	0,8–1,3
Longueur L(μm)	3–10	0,3	0,4–0,7	5	0,3	0,2–5
Système catalytique	Mo/Fe ₂ O ₃ *	Ti/Co	W/Fe ₂ O ₃ *	Mo/Co	Si/Fe (ou Fe ₂ O ₃)	Si/Fe ₂ O ₃
Type de contact sur CNT	latéral	les deux	latéral	extrémité	les deux	extrémité
Résistance (k Ω)	10 ² –10 ³ sur sc 20 sur mét	10–500	10–50	$\sim 5 \cdot 10^3$	10 ² –10 ⁶	10 ² –10 ⁶

TAB. 5.3 – Comparaison des résultats de ce mémoire avec quelques résultats de la littérature, pour les nanotubes mono-paroi auto-contactés (* : Le système catalytique est un mélange de nanoparticules de Fe₂O₃/MoO₃/Al₂O₃).

et comme nous allons le voir, conforte nos conclusions sur les paramètres clés à contrôler pour obtenir un contact le moins résistif possible.

La première étude publiée [66] traite d'une croissance sur électrodes en molybdène de 50 nm déposés sur SiO₂, distantes de 5 μm , intégrées dans des structures transistor. Le choix s'est porté sur ce matériau car il est le seul à être compatible avec les conditions de croissances utilisés par le groupe de travail (mélange CH₄/H₂ à 900°C pendant 5 minutes). La figure 5.3 montre la géométrie des systèmes fabriqués ainsi que les images MEB associées.

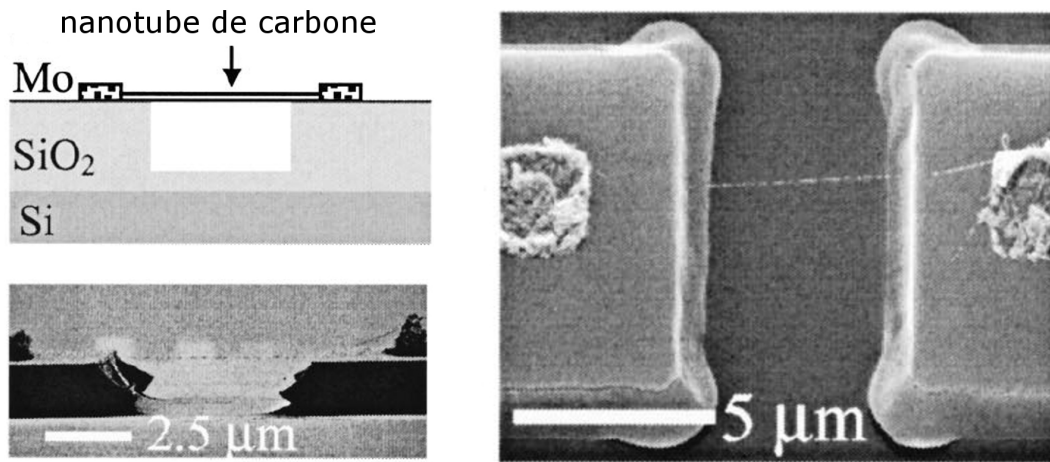


FIG. 5.3 – Schéma de principe et images MEB vues en coupe et de dessus d'un dispositif à nanotube, avec une croissance réalisée sur Mo. Un dépôt d'Au est réalisé pour mieux visualiser le tube. Adapté de [66]

Il est intéressant de noter que les plots de catalyseur n'ont pas été lithographiés aux extrémités des électrodes Mo (comme cela est le cas dans nos structures de type transistor) mais légèrement en retrait, permettant d'assurer le contact électrique par le côté du nanotube et non par les

extrémités. Le nanotube contacte de part et d'autre sur une longueur d'environ $3\ \mu\text{m}$, assurant une grande surface de contact.

La résistance des nanotubes semiconducteurs à l'état passant se situe dans la gamme $100\ \text{k}\Omega - 1\ \text{M}\Omega$, alors que certains nanotubes métalliques peuvent atteindre des résistances de l'ordre de $20\ \text{k}\Omega$. Ces résultats sur nanotubes métalliques semblent montrer l'absence de barrières tunnel aux interfaces, hypothèse confortée par l'obtention de caractéristiques ohmiques. Deux cas de figures ont pu se présenter :

- soit les électrodes de molybdène ne présentent aucun oxyde en surface,
- soit un oxyde natif MoO_3 étant présent en surface mais s'est transformé en MoO_2 durant l'étape de croissance (effectuée sous atmosphère hydrogénée à 900°C), oxyde qui a la particularité d'être métallique.

Quel que soit le cas de figure le contact s'effectue latéralement sur une surface métallique. Les auteurs mentionnent également la présence possible de liaisons Mo-C (carbure) à l'interface nanotube/électrode pour expliquer les résistances relativement basses obtenues. Les valeurs de résistances observées sur les nanotubes semi-conducteurs, supérieures à celles obtenues sur nanotubes métalliques, s'expliquent aux par les considérations de travaux de sortie : si l'on considère un travail de sortie du molybdène Φ_{Mo} de l'ordre de $4,6\ \text{eV}$, celui-ci est du même ordre de grandeur que celui du nanotube de carbone et par conséquent pas assez élevé pour éviter la formation d'une barrière Schottky à la surface.

On est en droit de se demander cependant pourquoi le groupe japonais (JAIST) n'obtient pas le même ordre de grandeur pour les résistances, alors que leurs croissances sont également effectuées sur Mo. Les deux différences majeures entre les deux systèmes sont les suivantes :

- le système catalytique est clairement découplé du contact dans le premier cas : le contact électrique n'est pas formé au niveau de la zone de croissance,
- l'aire de contact est bien plus grande : elle s'effectue latéralement sur une distance de $2\ \mu\text{m}$ pour le groupe de Stanford, alors que celle-ci se réduit à un disque de diamètre égal à celui du nanotube pour le groupe japonais.

Ce sont ces deux points-clés qui, à notre sens, permettent d'obtenir des contacts de qualité tout à fait convenable. Cela conforte particulièrement les résultats que nous avons obtenus sur les structures transistor lorsque les nanotubes contactaient les électrodes en TiN (paragraphe 4.2.2, chapitre IV).

La même approche a été utilisée pour la deuxième étude [67] en remplaçant cette fois-ci Mo par Pt (figure 5.4). L'objectif est de garder le contact de bonne qualité sur les nanotubes métalliques, mais en abaissant les barrières Schottky entre électrode et nanotube semiconducteur, en utilisant un métal à travail de sortie élevé ($\Phi_{\text{Pt}}=5,65\ \text{eV}$).

La caractérisation électrique donne des valeurs de résistances s'échelonnant entre 10 et $50\ \text{k}\Omega$, sans distinction entre nanotubes métalliques et semi-conducteurs. Le Pt est un métal noble donc ne s'oxyde pas, et présente donc un travail de sortie assez élevé pour permettre de réduire considérablement la barrière Schottky formée avec les nanotubes semi-conducteurs. Une fois encore le choix du métal et le dimensionnement de la structure se sont avérés être des choix judicieux.

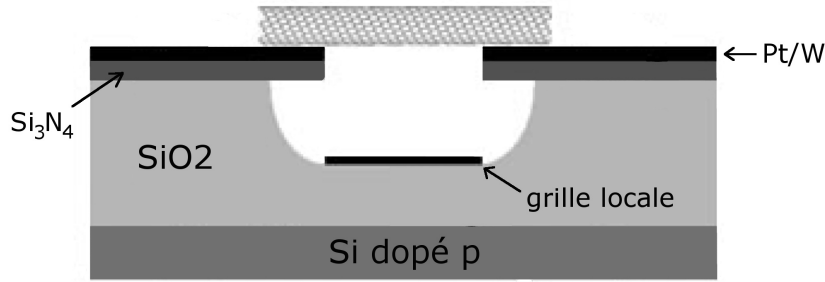


FIG. 5.4 – Schéma représentant la structure. Le catalyseur n'est pas représenté sur les électrodes. Adapté de [67].

5.1.2.2.2 Tous types de contact Nos résultats en auto-contact ne se positionnent pas particulièrement bien pour les nanotubes mono-paroi. Sur la scène internationale le groupe de Stanford représente ce qui se fait de mieux en matière d'auto-contact. Le tableau 5.4 permet de positionner leurs résultats par rapport à d'autres résultats obtenus via une approche "contact par reconnexion", incluant des résultats qu'eux-mêmes ont obtenus par cette approche. Nous avons tenté d'intégrer dans ce tableau les longueurs de nanotubes nécessaires (pour chaque côté) pour la formation d'un contact électrique. Ces valeurs ne sont jamais données par les auteurs (pour la simple et bonne raison que ce n'est pas le sujet de leurs études) mais sont déduites des images MEB intégrées dans les publications, donc sujettes à caution.

Groupe	Delft	Columbia	Stanford		
Référence – année	[55] – 2001	[22] – 2007	[64] – 2003	[34] – 2002	[67] – 2005
Contact	reconnexion				auto-contact
Diamètre d(nm)	1	< 2,5	0,7–5		
Longueur L(μm)	100	0,5–10	4	<1	0,4–0,7
Electrode	Au	Pd	Ti/Au	Pd	W
Longueur du contact [†] (μm)	0,3	<2	inconnue	0,3 à 0,5	de 0,5 à 5
Résistance (k Ω)	80	7–25	10^2 – 10^3	13–60	10–50

TAB. 5.4 – Comparaison des résultats de la littérature selon le type de contact et le métal d'électrode utilisé ([†] : estimations faites à partir des images MEB présentées dans les publications).

Les résistances obtenues en auto-contact se positionnent plutôt bien par rapport à celles obtenues en reconnexion : meilleures que celles obtenues avec Au, elles sont très légèrement supérieures à celles obtenues par reconnexion à partir de Pd. La nature du matériau est donc évidemment à considérer : Au n'est pas un bon candidat peut-être à cause de sa mouillabilité limitée sur nanotubes, comme le démontre le groupe de Stanford dans une publication dédiée au revêtement des nanotubes par différents métaux [111]. Néanmoins, la différence majeure se situe dans la portion du nanotube engagée dans le contact : pour les nanotubes auto-contactés cette longueur est de 2 à 3 μm sur Mo (non montré dans le tableau) et entre 0,5 à 5 μm sur W. Ces longueurs semblent bien moins importantes pour les nanotubes recontactés : des longueurs

inférieures à $0,5 \mu\text{m}$ semblent suffire pour Pd [34]. Lan et al. [144] ont par ailleurs tenté de déterminer la longueur optimale dédiée à la formation du contact pour l’obtention d’un contact le moins résistif possible. Ils ont montré qu’expérimentalement et théoriquement cette longueur dépend du diamètre du nanotube. Cela se comprend bien : à surface de contact constante, plus grand sera le diamètre du nanotube, plus faible sera la longueur.

On se rend compte que finalement l’obtention expérimentale d’une faible résistance de contact passe par une surface de contact élevée, alors qu’il serait théoriquement possible d’atteindre la résistance quantique en contactant les nanotubes seulement par leur extrémité. Dans le cadre de notre étude et de certaines autres, l’auto-contact effectué par l’extrémité du nanotube semble bien loin de permettre d’atteindre des transparences élevées, à cause de la présence de diverses barrières.

5.2 Vers une optimisation du contact

Forts de ces observations et conclusions, nous sommes en mesure de donner quelques pistes pour l’obtention de contacts de “meilleure” qualité. Cela doit passer à la fois par une ingénierie du système catalytique et du dimensionnement du dispositif.

5.2.1 Ingénierie du système catalytique

Aussi bien dans le cas de la croissance par le sommet que dans le cas de la croissance par la base, la qualité du contact dépend des états d’oxydation des électrodes.

Dans le cas de la croissance par le sommet cet oxyde semble se former naturellement lors d’une exposition de l’échantillon à l’air, c’est pourquoi il peut être envisagé d’utiliser un métal noble en tant qu’électrode (à condition naturellement que la croissance puisse être catalysée) ou encore un métal dont l’oxyde serait conducteur (RuO_2 , IrO_2). L’utilisation de procédés de nettoyage des électrodes de même type que ceux utilisés en microélectronique sont également à envisager.

Lorsque la croissance est effectuée par la base alors nous avons vu qu’il fallait être vigilant quant à de possibles réactions thermodynamiques. Le bon choix d’une électrode est d’autant plus difficile que les énergies de liaisons entre catalyseur et substrat doivent être fortes. Pour reprendre l’exemple de notre système catalytique $\text{Si}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, il n’est pas impossible que ce soit le fait que SiO_2 se forme durant le procédé de croissance et que l’on se retrouve dans une configuration SiO_2/Fe qui permette la croissance par la base. Il faut donc trouver un matériau d’électrode qui permette la formation de liaisons fortes avec le catalyseur, mais ne conduisant pas à la formation de barrières tunnel.

On peut noter dans la littérature qu’un certain nombre de groupes, dont Fujitsu (groupe de référence pour la réalisation d’interconnexions à nanotubes de carbone), se sont orientés vers le système catalytique Ti/Co [82]. Le groupe de Fujitsu a notamment constaté que l’épaisseur de la couche de Ti supportant le catalyseur avait une importance majeure dans la qualité du contact obtenue. Leur argumentation porte sur l’oxydation en surface du titane : lorsque la couche de titane est fine elle s’oxyde complètement et le nanotube est alors en contact direct avec cet oxyde, alors qu’une couche épaisse de Ti permet la formation simultanée de TiC et TiO_2 , permettant

à la nanoparticule de Co de s'ancrer dans la couche de TiC, comme illustré sur la figure 5.5. L'origine de l'oxyde de titane TiO_2 n'est pas vraiment définie, mais a bien été mise en évidence par la caractérisation physique. Le couple catalytique Ti/Co semble donc un couple catalytique prometteur.

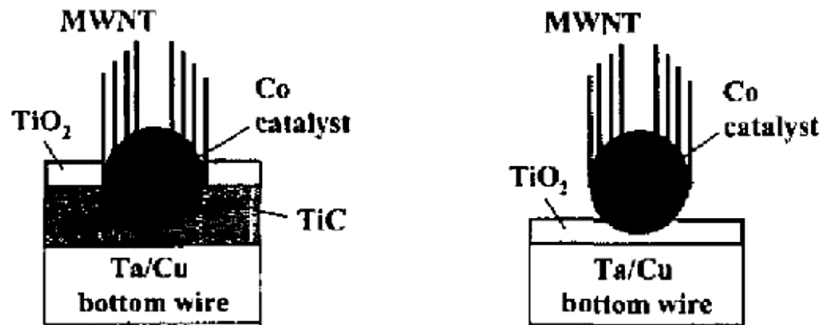


FIG. 5.5 – Illustrations schématiques (vue en coupe) des structures Cu/Ta/Ti/Co/MWCNTs : Ti(6 nm)/Co(2,5 nm) et Ti(2 nm)/Co(1 nm). D'après [82].

5.2.2 Ingénierie du dispositif

Cette approche a pour but d'augmenter la surface de contact entre le nanotube et l'électrode. Le groupe de Stanford l'a démontré et leur approche semble tout à fait appropriée pour améliorer la transparence des contacts (figure 5.4). Dans cette approche, le nanotube repose sur les électrodes permettant d'augmenter la surface de contact, par rapport à un contact effectué seulement aux extrémités du nanotube.

La littérature fait état d'approches non conventionnelles pour l'intégration des nanotubes en couplant ingénierie du système catalytique et du dispositif : les croissances réalisées sur ITO (Indium Tin Oxide) par Agrawal et al. [145] en constituent un exemple. Bien que les résultats électriques obtenus soient très en-deçà de ceux de la littérature, cette étude est intéressante car elle traite les aspects oxydation, surface de contact et système catalytique à la fois. L'ITO étant un oxyde conducteur il présente un grand intérêt en tant qu'électrode, permettant de s'affranchir en théorie des aspects de barrières tunnel. Les auteurs ont réalisé des croissances sur ITO à partir de catalyseur Fe. Les croissances n'ont lieu que lorsque le substrat sur lequel est déposé l'ITO est Si ou SiO_2 (pas de croissance sur Au), et ce pour une couche d'ITO pas trop épaisse (inférieure à 120 nm). A partir de ces constatations, les auteurs supposent que le catalyseur diffuse à travers la couche d'ITO pour venir catalyser la croissance à l'interface entre substrat et ITO. Dans le même temps la couche d'ITO est réduite en indium (In) et étain (Sn) formant un contact latéral avec le nanotube, comme l'illustre la figure 5.6. Cette étude est intéressante car illustre le concept de couple catalytique : la croissance n'a lieu que lorsque le couple catalytique Si/Fe se forme, mais aussi permet l'étude d'un contact électrique formé latéralement sur nanotubes verticaux.

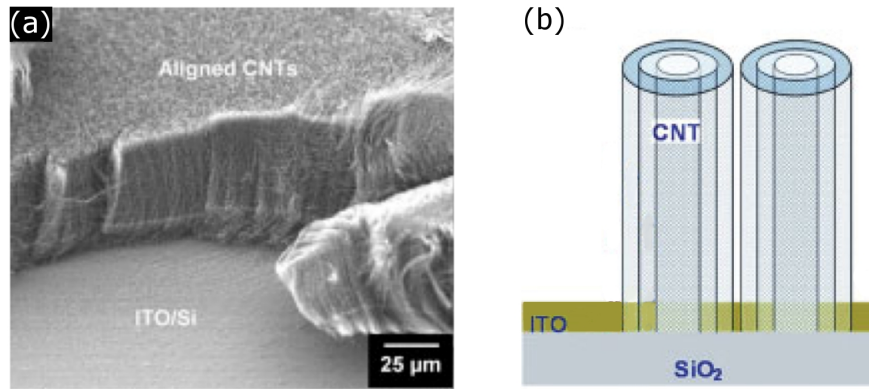


FIG. 5.6 – (a) Image MEB montrant la croissance d'un tapis de nanotubes sur l'empilement Si/ITO et (b) schéma proposé par les auteurs pour expliquer la croissance sur ITO. Adapté de [145].

5.2.3 Commentaires sur les traitements post-croissances

Nous n'avons pas abordé au cours de cette thèse les traitements post-croissances visant à améliorer la qualité du contact. Comme nous en avons parlé dans le premier chapitre les traitements consistent quasiment tout le temps à échauffer la zone de contact : cela passe par un recuit classique, un recuit RTA ou encore par effet Joule. Outre le cas particulier de la formation d'un carbure lors de l'utilisation d'électrodes en titane, il est possible que s'opère un réarrangement atomique aux interfaces expliquant cette amélioration généralement constatée de la transparence de la barrière. On peut envisager dans le cas de recuits sous atmosphères de travailler sur la composition et la concentration en gaz, sur le modèle par exemple du *forming gas* en microélectronique, mélange H₂/N₂ permettant la passivation des liaisons pendantes aux interfaces Si/SiO₂.

5.3 Conclusions

Nous avons synthétisé dans ce chapitre les conclusions auxquelles nous sommes parvenus au cours de notre étude des nanofibres et nanotubes de carbone, puis confrontés nos résultats à ceux de la littérature : autant ceux obtenus sur nanofibres constituent de bons résultats à l'échelle internationale, autant du chemin reste à faire en ce qui concerne les nanotubes de carbone mono-paroi. Nous avons mis en évidence les paramètres clés qui ont permis à certains groupes d'obtenir par auto-connexion des résistances de contact relativement basses : utilisation de métaux d'électrodes nobles ou avec un oxyde conducteur, et grandes longueurs de la portion de nanotube impliquée dans le contact.

Nous avons ensuite donné quelques pistes à explorer pour réduire les résistances de contact pour les nanotubes auto-contactés : une ingénierie du système catalytique visant à ne pas créer de barrières de potentiel aux interfaces, et une ingénierie du dispositif qui n'empêche pas leur présence, mais qui cherche à s'en affranchir au maximum. Au vu de ces constatations on peut se demander si l'approche "auto-connexion" est d'intérêt pour les applications microélectroniques.

Si de grandes avancées ne sont pas réalisées sur l'ingénierie du système catalytique (notamment s'affranchir de ces barrières tunnel), on peut d'ores et déjà affirmer que l'auto-connexion de nanotubes n'a aucun intérêt pour des application de type transistor : la nécessité de longueurs de connexions sur nanotubes de l'ordre de plusieurs μm est incompatible avec la réduction agressive des dimensions du transistor. Pour d'autres applications du type interconnexions verticales ou NEMS l'intérêt peut être discuté, dans le sens où l'on est moins sensible aux dimensions et que la présence d'une résistance de contact supérieure à la résistance quantique n'est pas forcément rédhibitoire.

Conclusion

L'objectif de ce mémoire a été l'étude du contact électrique entre un nanotube de carbone et une électrode métallique lorsque ce contact est effectué *in-situ*, c'est-à-dire lorsque la croissance du nanotube a lieu directement sur l'électrode d'intérêt, créant le contact durant la croissance. En effet le nanotube de carbone, grâce à ses propriétés électroniques remarquables (ballisticité, métallique ou semi-conducteur, densité de courant véhiculable élevée,...) a montré sa valeur dans toute une variété d'applications pour la microélectronique essentiellement mais également pour d'autres domaines tels le stockage et la récupération d'énergie. Le problème du contact électrique, et la résistance engendrée aux interfaces de manière incontrôlée, freine de façon drastique l'intégration industrielle des nanotubes. Ce problème du contact électrique est d'actualité pour tous types de contact (dispersion de nanotubes sur électrodes, reconnexion, auto-contact) mais semble particulièrement critique pour la voie de l'auto-contact, voie adoptée dans cette thèse.

Le premier chapitre a eu pour but de replacer le sujet dans le contexte de la physique quantique et de la physique des solides, dans lesquelles le transport du nanotube peut être décrit de façon correcte, où chaque interaction doit être prise en compte et considérée individuellement. Nous avons vu que longueur du nanotube et tension appliquée à ses bornes jouaient sur le transport électronique au sein de celui-ci. La nanofibre de carbone, objet aux dimensions supérieures à celles du nanotube, peut être quant à elle décrite dans le cadre du transport classique : son étude nous a semblé constituer un bon point de départ pour ensuite étudier le nanotube à la physique plus complexe.

La croissance, la fabrication et l'intégration des nanofibres et nanotubes dans les dispositifs de tests ont ensuite été traitées. Nous avons vu qu'il n'était pas possible de faire croître des nanotubes à partir de n'importe quel catalyseur sur n'importe quelle couche, par conséquent le choix des couches et catalyseurs s'en trouve restreint. La croissance des nanofibres a été réalisée par PECVD sur une couche de nitrure de titane à partir de catalyseur nickel, puis les dispositifs ont été réalisés "autour" des nanofibres. Pour les nanotubes, deux types d'échantillons ont été élaborés, pour lesquels les procédés de dépôt de catalyseur et croissance ont été ajustés afin d'obtenir essentiellement des nanotubes mono-paroi. Le premier type de structure, de type transistor, visait à étudier les barrières Schottky liées à la présence de contacts métal / nanotubes semi-conducteurs. Le deuxième type de structure, de type interconnexions horizontales (HGTS), visait à obtenir un grand nombre de nanotubes entre les électrodes afin de moyenner l'ensemble des barrières présentes aux interfaces et dégager un comportement global.

La caractérisation des dispositifs à nanofibres a ensuite été effectuée dans un premier temps, à l'aide d'un microscope à force atomique à détection de courant, permettant de tester de manière

individuelle les nanofibres de carbone. Une étude statistique a été menée sur plusieurs échantillons et a mis en évidence une large dispersion de valeurs de résistances obtenues, s'étalant depuis quelques $k\Omega$ jusqu'à plusieurs $G\Omega$, avec des résistances essentiellement de l'ordre de la centaine de $k\Omega$. Par une analyse fine des résultats nous avons pu mettre en évidence le rôle prédominant joué par l'interface entre nanofibre et électrode : la rugosité de l'électrode et son état d'oxydation sont des critères décisifs dans la qualité du contact électrique. Ces constatations ont été confortées par des expériences sur l'état d'oxydation initial de l'électrode. Nous avons également montré grâce à l'intégration des nanofibres dans les interconnexions verticales, que la préparation d'échantillon, et notamment le dépôt d'une couche enrobante de sol-gel, n'impactait pas les caractéristiques électriques obtenues sur nanofibres. La dispersion de valeurs de résistances obtenues s'est trouvé être sensiblement la même dans les interconnexions que sur les dispositifs préparés en pleine couche.

Ces constatations ont constitué une piste de réflexion pour la caractérisation des structures à nanotubes. Celle-ci a également clairement mis en évidence la présence de barrières de potentiel aussi bien sur les structures transistor que sur les structures HGTS, et des résistances de contact suffisamment élevées pour occulter la résistance intrinsèque des nanotubes. Dans le cas des structures transistor nous n'avons pu discriminer les nanotubes semiconducteurs des nanotubes métalliques par application d'un effet de champ, nous avons donc fait la distinction par une caractérisation à différentes températures, permettant d'identifier les dispositifs composés seulement de nanotubes métalliques, de ceux qui sont composés à la fois de nanotubes métalliques et de semi-conducteurs. Les dispositifs à nanotubes métalliques identifiés ont montré cependant que des barrières de potentiel étaient présentes. L'hypothèse de barrières tunnel a donc été faite, liées à la présence d'oxydes natifs entre les électrodes. Ces observations ont semblé être en bon accord avec l'observation de contacts "privilégiés" : un contact sur TiN est moins résistif qu'un contact sur Si. La caractérisation par XPS a validé la présence d'oxydes, et la modélisation par la loi de Simmons valide la présence de barrières liées à la présence de ces oxydes aux interfaces. Les structures HGTS ont permis également de montrer la présence de barrières, qui ne résultent ici pas seulement de l'oxydation naturelle des matériaux mais également de réactions thermodynamiques intervenant pendant le procédé de croissance : les formations d'un siliciure de fer et d'un oxyde de silicium s'effectuent pendant la croissance, confirmées par les observations du système catalytique par MET. On observe donc que sur les structures à nanotubes on se trouve plus ou moins limité par les mêmes facteurs que sur les nanofibres : l'oxydation même native des couches joue un rôle crucial dans la qualité du contact, et seule une grande surface de contact entre nanotube et électrode favorise le passage du courant. La modélisation par la loi de Simmons nous a permis d'être sensible également à la cristallinité du matériau utilisé, car elle peut expliquer la variation de la transparence des contacts d'un nanotube à l'autre et par conséquent les incertitudes générées sur les paramètres de barrières extraits.

Enfin nous avons tenté de situer nos résultats par rapport à ceux de la littérature. Concernant les nanofibres de carbone nos résultats se classent plutôt bien à l'échelle internationale, et les interprétations sont en très bon accord avec ce qui est recensé dans la littérature. Pour les nanotubes de carbone le bilan est moins positif : la présence de barrières au sein des dispositifs nous classent en retrait des meilleurs résultats mondiaux, pour des raisons d'ingénierie du dispositif. Nous avons vu que le groupe de Stanford, en déportant le contact électrique (il n'est pas effec-

tué dans la zone où la croissance a lieu), obtient des résultats très honorables sur les structures auto-contactées. A partir de ces constats nous avons proposé des axes de recherche à creuser pour diminuer fortement les résistances de contact sur les structures auto-contactées : cela peut passer par une ingénierie du système catalytique en utilisant des matériaux ne favorisant pas la formation de barrières, ou encore par une ingénierie du dispositif en augmentant les surfaces de contact des nanotubes sur les électrodes. La réussite industrielle pour des applications de type transistor ne peut passer, à notre sens, que par une ingénierie du système catalytique même si cette tâche semble particulièrement difficile à accomplir. Les applications de type interconnexions ne demandent peut être pas le même niveau d'exigence en termes de résistances de contact (une croissance très dense permet-elle d'accéder à une résistance d'interconnexion acceptable malgré les résistances de contact ?) et de dimensionnement du système : l'ingénierie du dispositif, la réalisation de structures innovantes peut donc permettre d'atteindre les objectifs. L'emploi de ces solutions ne permet évidemment pas de garantir l'obtention sur chaque nanotube à coup sûr de la résistance quantique, mais devrait cependant permettre de rendre les nanotubes intégrés par CVD intéressants.

Les perspectives de poursuite de ces travaux sont multiples. Même si la fabrication reproductible de transistors nous semble un défi de taille à relever, il est primordial de continuer l'étude des systèmes catalytiques telle qu'elle est actuellement effectuée au CEA : essayer de tirer parti de cette couche de siliciure formée en profondeur, en essayant de s'affranchir (si cela est possible) de la couche de SiO_2 . Les systèmes catalytiques à partir de catalyseur cobalt peuvent également être intéressants, ce dernier catalysant la croissance sur des matériaux différents de ceux observés pour le fer. Il serait intéressant dans un deuxième temps de dimensionner des structures pour pouvoir permettre l'étude des paramètres oxydation et rugosité, confirmer les conclusions faites dans ce mémoire et affiner l'interprétation. Des structures du même type que celles réalisées par le groupe de Stanford se prêtent tout à fait à ce genre d'exercice. L'étude de recuits sous différentes atmosphères peut également constituer un champ d'investigation intéressant. Enfin, l'étude de systèmes avec des contacts effectués par reconnection peut aider à faire les bons choix pour les structures auto-contactées : l'étude de mouillabilité des métaux sur nanotubes peut être également extrêmement enrichissante. Il reste donc un très grand nombre de possibilités de recherche sur ce sujet peu étudié dans la littérature mais impactant grandement l'intégration des nanotubes dans la microélectronique de demain. On notera toutefois que les tailles de contact actuellement nécessaires semblent écarter les nanotubes CVD des composants décrits dans la feuille de route de l'ITRS "Emerging Devices" mais par contre, les nanofibres et nanotubes devraient pouvoir trouver des applications à court terme dans des dispositifs plus classiques, en particulier pour le stockage de l'énergie (batteries, plies à combustibles, ...), pour lesquels la qualité des contacts joue aussi un rôle primordial.

Annexes

Annexe A

Calcul de l'effet de champ sur les structures transistor

Les structures transistor ayant été réalisées pour permettre l'application d'un effet de champ dans les zones d'intérêt, nous avons calculé les potentiels effectifs ressentis par les nanotubes lorsque des polarisations de grille de l'ordre de 20 V sont appliquées (sauf pour le dispositif pour lequel 40 V sont appliqués). Toutes les autres électrodes sont à la masse (0 V). Ces calculs ont été réalisés à l'aide du logiciel Comsol.

A.1 Structure généralement utilisée dans la littérature

Les structures généralement utilisés dans la littérature pour l'étude du transistor est la suivante : un substrat Si fortement dopé recouvert d'un diélectrique, sur laquelle les nanotubes sont déposés. Les électrodes métalliques viennent ensuite prendre les contacts. Pour avoir un élément de comparaison par la suite, nous avons calculé l'effet de champ appliqué par le substrat sur les nanotubes pour ce type de structure (fig A.1). Le diélectrique considéré ici a une épaisseur de 300 nm et les propriétés de SiO_2 . On constate que le potentiel ressenti peut atteindre jusqu'à 9 V. On peut noter que ce potentiel augmente très vite au niveau des contacts : lorsqu'on se place à 50 nm des contacts, le potentiel ressenti est de l'ordre de 6,5 V.

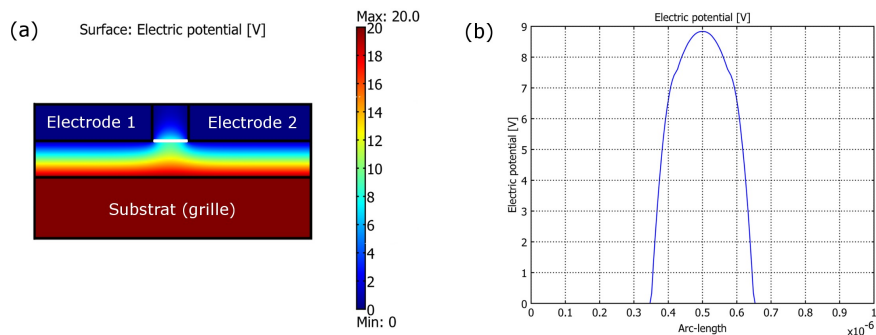


FIG. A.1 – (a) Distribution des équipotentiels en polarisant le substrat à 20 V. (b) Potentiel électrique ressenti par les nanotubes (ligne blanche en a) entre les électrodes (pour lesquelles $V=0$)

A.2 Structure A1

L'effet de champ est très faible sur la structure A1 : des potentiels de l'ordre de 2 V sont seulement ressentis à forte polarisation entre les plots de Si. Cela vient du fait que les électrodes de TiN (A1 et A2) écrantent fortement le champ appliqué, c'est pourquoi la pénétration du champ entre les électrodes est faible.

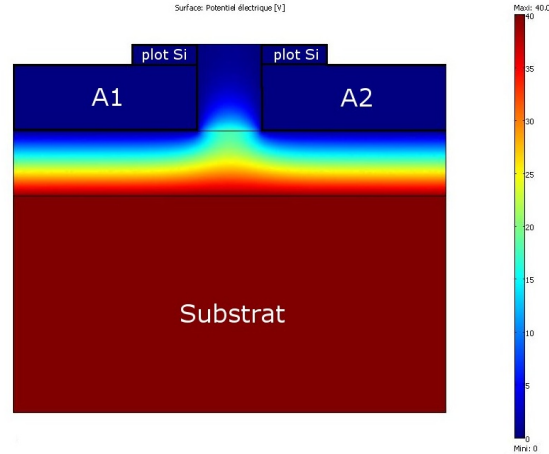


FIG. A.2 – Distribution des équipotentiels en polarisant le substrat à 40 V.

A.3 Structure A2

Le substrat Si et la couche de SiO_2 ne sont pas représentés. L'électrode E3 joue le rôle de grille latérale, alors que E1 et E2 sont à la masse. La distribution des équipotentiels est donnée pour une "altitude" valant celle du sommet des plots de Si : on peut d'ailleurs distinguer les plots par les zones où le potentiel est nul (fig. A.3). Entre les plots de Si, ce potentiel peut atteindre 4,5 V. Ce potentiel ressenti dépend évidemment de la position au niveau des plots de Si : plus on s'éloigne de l'électrode E3, plus ce potentiel diminue.

A.4 Structure A3

Les électrodes A3 et A4 jouent le rôle de grilles latérales, toutes deux polarisées à 20 V. L'application du champ par 2 grilles permet une meilleure pénétration du champ entre les plots de Si, d'où des valeurs de 4,5 V entre les 2 plots de Si (en plein milieu). Cette valeur augmente jusqu'à 7 V (bords) si l'on se rapproche de l'une ou l'autre des électrodes latérales (fig. A.4).

Quelle que soit la structure considérée, le potentiel ressenti par les nanotubes entre les plots de Si est inférieur à celui ressenti sur une structure classiquement utilisée dans la littérature (pour des mêmes épaisseurs de diélectriques). Cela est dû à un faible ou fort écrantage du champ (selon les structures) par les électrodes de TiN. Néanmoins, une structure de type A3 doit permettre d'appliquer des potentiels suffisants.

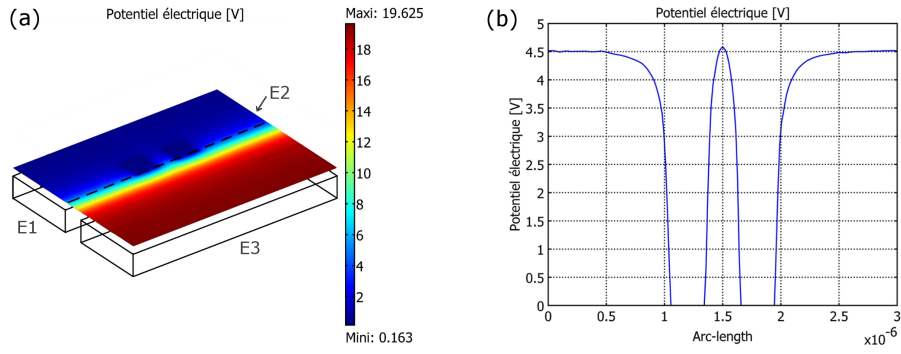


FIG. A.3 – (a) Distribution des équipotentiels donnée dans le plan en surface des plots de Si, en polarisant la grille latérale E3 à 20 V. (b) La courbe représentant le potentiel électrique est donnée au milieu des plots de Si (ligne pointillée noire en a).

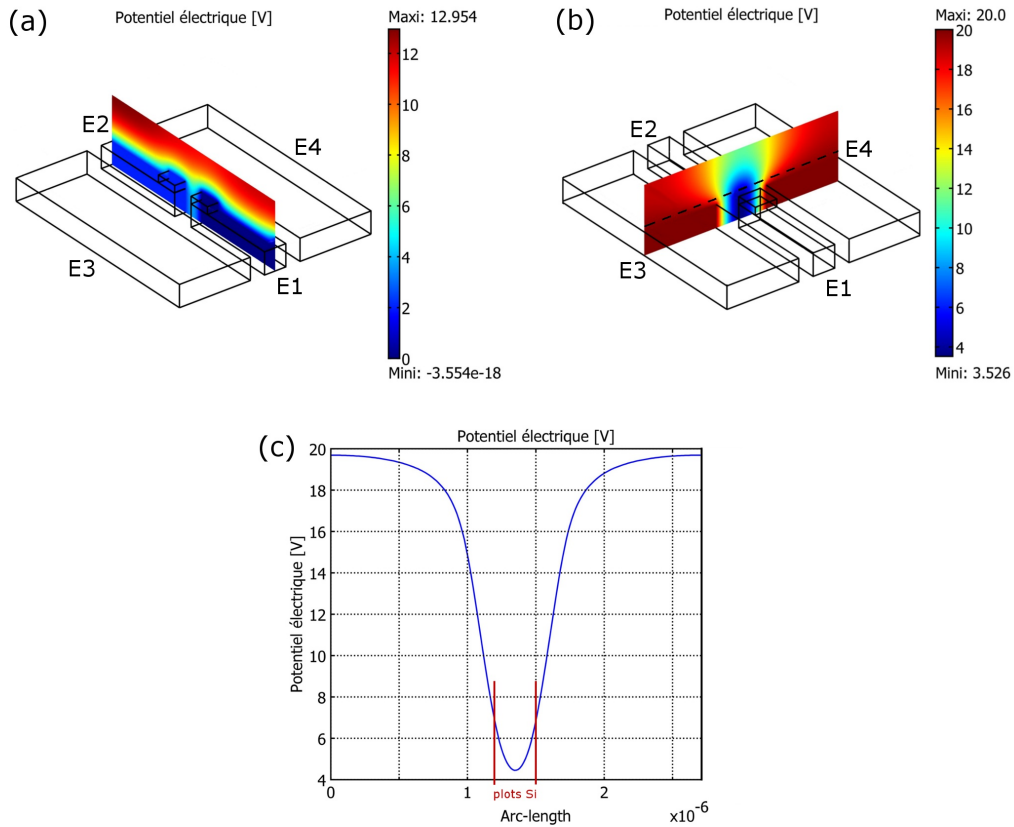


FIG. A.4 – Distribution des équipotentiels donnée dans 2 plans différents (a et b), en polarisant les électrodes latérales E3 et E4 à 20 V. (c) La courbe représente le potentiel électrique ressenti entre les plots de Si (ligne pointillée noire en b). La zone où peuvent se trouver les nanotubes est délimitée par des traits rouges.

Annexe B

Expression de la loi de Simmons

La loi de Simmons [132], comme nous l'avons vu dans le chapitre III, exprime dans sa formule générale la densité de courant tunnel à travers un diélectrique entre deux métaux (jonction MIM métal-isolant-métal) par :

$$J = \left[\frac{6,2 \times 10^{10}}{(\beta \Delta e)^2} \right] \cdot \{ \bar{\varphi} \exp(-1,025\beta \Delta e \bar{\varphi}^{1/2}) - (\bar{\varphi} + V) \exp(-1,025\beta \Delta e (\bar{\varphi} + V)^{1/2}) \} \quad (\text{B.1})$$

Avec β le facteur de correction (associé à la forme de la barrière), Δe la largeur de la barrière au niveau de Fermi (en Å), $\bar{\varphi}$ la hauteur moyenne de barrière (en V) et V la tension de polarisation. Dans le cas d'une barrière rectangulaire sans force image, il faut distinguer différents domaines de tension ($V \simeq 0$, $0 < V < \Phi_0$, $V > \Phi_0$), ce qui donne respectivement pour chacun de ces domaines :

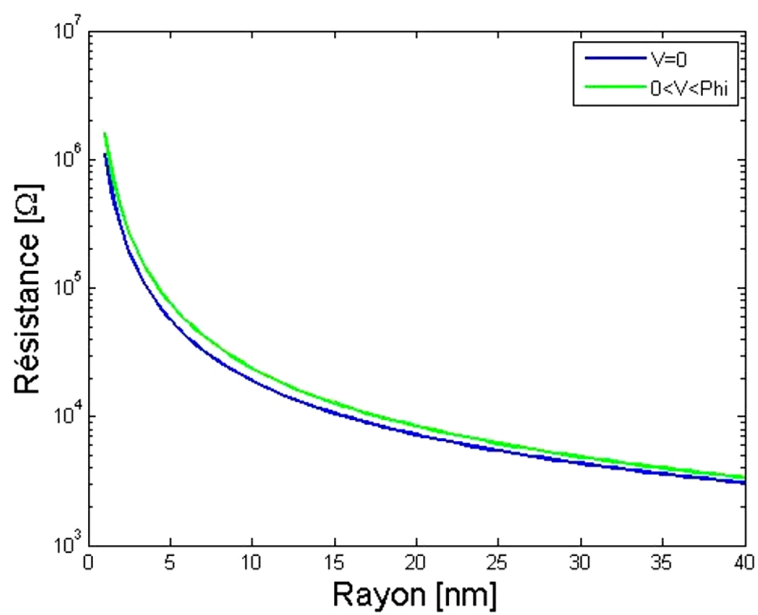
$$J = 3,16 \cdot 10^{10} \cdot \Phi_0^{1/2} \cdot \frac{V}{e} \cdot \exp(-1,025e\phi_0^{1/2}) \quad (\text{B.2})$$

$$J = \frac{6,2 \cdot 10^{10}}{e^2} \times \left[\left(\Phi - \frac{V_{pol}}{2} \right) \exp \left(-1,025e \sqrt{\Phi - \frac{V_{pol}}{2}} \right) - \left(\Phi + \frac{V_{pol}}{2} \right) \exp \left(-1,025e \sqrt{\Phi + \frac{V_{pol}}{2}} \right) \right] \quad (\text{B.3})$$

$$J = 3,38 \cdot 10^{10} \left(\frac{F^2}{\Phi_0} \right) \left\{ \exp \left(\frac{-0,689\Phi_0^{1/2}}{F} \right) - \left(1 + \frac{2V}{\Phi_0} \right) \cdot \exp \left[-0,689 \frac{\Phi_0^{1/2}}{F} \left(1 + \frac{2V}{\Phi_0} \right)^{1/2} \right] \right\} \quad (\text{B.4})$$

Avec e l'épaisseur du diélectrique et $F = V/e$ le champ électrique ressenti dans le diélectrique. Dans le cadre de nos travaux, nous nous plaçons essentiellement dans le cas $0 < V < \Phi_0$. L'utilisation de la formule B.2 pour le calcul de résistances des nanofibres est en réalité une erreur : la caractéristique I-V semblant linéaire sur des domaines de tensions assez grands (comme en témoigne la figure 3.7 de la page 81), l'utilisation d'une équation avec le courant directement proportionnel au courant nous semblait être une bonne approximation. En toute rigueur nous aurions dû utiliser la formule B.3.

Néanmoins, nous avons tracé sur une même courbe la résistance de contact (en comptant la résistance de constriction) à partir des deux lois afin d'évaluer l'erreur engendrée sur le choix de la formule B.2. On constate que les deux courbes décrivent la même tendance, avec une légère différence dans les valeurs observées : à résistance donnée, l'utilisation de la formule B.2 sous-évalue le diamètre correspondant d'environ 10%. Étant donné que le but de la démonstration est d'expliquer la dispersion de valeurs et non de donner exactement des couples {diamètre, résistance},



l'erreur dans le choix de la formule n'affecte pas les raisonnements et conclusions qui ont été tirés dans ce mémoire.

Bibliographie

- [1] L. V. Radushkevich and V. M. Lukyanovich. O strukture ugleroda, obrazujucegosja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte. *Zurn Fisic Chim*, 26 :88–95, 1952.
- [2] M. Monthieux and V. L. Kuznetsov. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? *Carbon*, 44 :1621 – 1623, 2006.
- [3] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354 :56–58, 1991.
- [4] M. Mauger and V. T. Binh. Vertically aligned carbon nanotube arrays for giant field emission displays. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 24 :997–1003, 2006.
- [5] V. I. Merlukov, D. H. Lowndes, Y. Y. Wei, and G. Eres. Patterned growth of individual and multiple vertically aligned carbon nanofibers. *Appl. Phys. Lett.*, 76 :3555–3557, 2000.
- [6] A. V. Melechko, V. I. Merlukov, T. E. McKnight, M. A. Guillorn, K. L. Klein, D. H. Lowndes, and M. L. Simpson. Vertically aligned carbon nanofibers and related structures : controlled synthesis and directed assembly. *J. Appl. Phys.*, 97 :041301, 2005.
- [7] K. L. Klein, A. V. Melechko, T. E. McKnight, S. T. Retterer, P. D. Rack, J. D. Fowlkes, D. C. Joy, and M. L. Simpson. Surface characterization and functionalization of carbon nanofibers. *J. Appl. Phys.*, 103 :061301, 2008.
- [8] B. Lassagne. *Transport électronique dans les nanotubes de carbone; étude sous champ magnétique*. PhD thesis, INSA Toulouse, 2006.
- [9] S. Rosenblatt. *Pushing the limits of carbon nanotube transistors*. PhD thesis, Cornell University, 2006.
- [10] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. *Physical properties of carbon nanotubes*. Imperial press college, 1998.
- [11] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umez, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, and Y. Achiba. Optical properties of single-wall carbon nanotubes. *Synt. Met.*, 103 :2555–2558, 1999.
- [12] N. M. Rodriguez, A. Chambers, and R. T. K. Baker. Catalytic engineering of carbon nanostructures. *Langmuir*, 11 :3862–3866, 1995.
- [13] S. Solivères. *Caractérisation de la conduction et du bruit basse fréquence dans des macro et nano structures à base de nanotubes de carbone*. PhD thesis, Université de Montpellier II, 2006.
- [14] L. Zhang, D. Austin, V. I. Merkulov, A. V. Meleshko, K. L. Klein, M. A. Guillorn, D. H. Lowndes, and M. L. Simpson. Four-probe charge transport measurements on individual vertically aligned carbon nanofibers. *Appl. Phys. Lett.*, 84(20) :3972, 2004.

- [15] B. T. Kelly. *Physics of graphite*. Applied Science, 1981.
- [16] Q. Ngo, S. Krishnan, A. M. Cassell, Y. Ominami, J. Li, M. Meyyappan, and C. Y. Yang. Electrical characterization of carbon nanofibers for on-chip interconnect applications. *Proceedings of 2005 5th IEEE Conference on nanotechnology*.
- [17] Q. Ngo, A. M. Cassell, A. J. Austin, J. Li, S. Krishnan, M. Meyyappan, and C. Y. Yang. Characteristics of aligned carbon nanofibers for interconnect via applications. *IEEE Electron Dev. Lett.*, 27(4) :221, 2006.
- [18] Q. Ngo, T. Yamada, M. Suzuki, Y. Ominami, A. M. Cassell, J. Li, M. Meyyappan, and C. Y. Yang. Structural and electrical characterization of carbon nanofibers for interconnect via applications. *IEEE Trans. Nanotech.*, 6 :688, 2007.
- [19] R. Holm. *Electric Contacts, Theory and Applications*. 1967.
- [20] J. C. Maxwell. *A treatise on electricity and magnetism*. Oxford University Press, 3rd edition, 1891.
- [21] P. L. McEuen, M. S. Fuhrer, and H. Park. Single-walled carbon nanotube electronics. *IEEE Trans Nanotech.*, 1(1) :78, 2002.
- [22] M. S. Purewal, B. H. Hong, A. Ravi, B. Chandra, J. Hone, and P. Kim. Scaling of resistance and electron mean free path of single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :186808, 2007.
- [23] S. Datta. *Electronic transport in mesoscopic systems*. Cambridge University Press, 1995.
- [24] C. T. White and T. N. Todorov. Carbon nanotubes as long ballistic conductors. *Nature*, 393 :240, 1998.
- [25] M. P. Anantram. Current-carrying capacity of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 62(8) :R4837–R4840.
- [26] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, and C. Dekker. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. *Nature*, 393 :49, 1998.
- [27] J.-C. Charlier, X. Blase, and S. Roche. Electronic and transport properties of nanotubes. *Rev. Modern Phys.*, 79 :677, 2007.
- [28] T. Ando and T. Nakanishi. Impurity scattering in carbon nanotubes – absence of back scattering. *J. Phys. Soc. Jpn*, 67(5) :1704–1713, 1998.
- [29] P. L. McEuen, M. Bockrath, D. H. Cobden, Y.-G. Yoon, and S. G. Louie. Disorder, pseudospins, and backscattering in carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 83(24) :5098, 1999.
- [30] S. Roche, E. Akkermans, O. Chauvet, F. Hekking, J.-P. Issi, R. Martel, G. Montambaux, and Ph. Poncharal. *Understanding Carbon Nanotubes, Lect. Notes Phys.* 677, chapter Transport properties, pages 335–437. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- [31] A. Raychowdhury and K. Roy. Modeling of metallic carbon-nanotube interconnects for circuit simulations and a comparison with Cu interconnects. *Computer-Aided Design of Integrated Circuits and Systems, IEEE Transactions on*, 25(1) :58–65, 2006.
- [32] Z. Yao, C. L. Kane, and C. Dekker. High-field electrical transport in single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 84(13) :2941–2944, Mar 2000.

- [33] B. Bourlon, C. Miko, L. Forró, D. C. Glattli, and A. Bachtold. Beyond the linearity of current-voltage characteristics in multiwalled carbon nanotubes. *Semicond. Sci. Technol.*, 21 :S33–S37, 2006.
- [34] A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, and H. Dai. Ballistic carbon nanotube field-effect transistors. *Nature*, 424 :654, 2003.
- [35] P. G. Collins, M. S. Arnold, and Ph. Avouris. Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown. *Science*, 292 :706–709, 2007.
- [36] S. M. Sze. *Physics of semiconductor devices*. Wiley, New York, 1981.
- [37] J. Tersoff. Schottky barrier heights and the continuum of gap states. *Phys. Rev. Lett.*, 52(6) :465, 1984.
- [38] F. Léonard and J. Tersoff. Role of fermi-level pinning in nanotube schottky diodes. *Phys. Rev. Lett.*, 84(20) :4693–4696, 2000.
- [39] R. Martel, V. Derycke, C. Lavoie, J. Appenzeller, K. K. Chan, J. Tersoff, and Ph. Avouris. Ambipolar electrical transport in semiconducting single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 87(25) :256805, Dec 2001.
- [40] A. Naeemi and J. D. Meindl. Compact physical models for multiwall carbon-nanotube interconnects. *IEEE Electron Dev. Lett.*, 27(5) :338, 2006.
- [41] B. Bourlon, C. Miko, L. Forró, D. C. Glattli, and A. Bachtold. Determination of the intershell conductance in multiwalled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 93(17) :176806, 2004.
- [42] A. Bachtold, C. Strunk, J.-P. Salvetat, J.-M. Bonard, L. Forró, T. Nussbaumer, and C. Schönenberger. Aharonov-Bohm oscillations in carbon nanotubes. *Nature*, 397 :673, 1999.
- [43] H. J. Li, W. G. Lu, J. J. Li, X. D. Bai, and C. Z. Gu. Multichannel ballistic transport in multiwall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :086601, 2005.
- [44] M. Kruger, M. R. Buitelaar, T. Nussbaumer, C. Schonenberg, and L. Forró. Electrochemical carbon nanotube field-effect transistor. *Appl. Phys. Lett.*, 78(9) :1291, 2001.
- [45] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, and Ph. Avouris. Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors. *Appl. Phys. Lett.*, 73(17) :2447, 1998.
- [46] S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang, and W. A. De Heer. Carbon nanotube quantum resistors. *Science*, 280 :1744, 1998.
- [47] P. Poncharal, C. Berger, Y. Yi, Z. L. Wang, and W. A. de Heer. Room temperature ballistic conduction in carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, 106 :12104–12118, 2002.
- [48] P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, and A. Zettl. Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes. *Science*, 287(5459) :1801–1804, 2000.
- [49] J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, and H. Dai. Nanotube molecular wires as chemical sensors. *Science*, 287 :622–625, 2000.
- [50] V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, and Ph. Avouris. Carbon nanotube inter- and intramolecular logic gates. *Nano Lett.*, 1 :453–456, 2001.

- [51] J. Appenzeller, J. Knoch, V. Derycke, R. Martel, S. Wind, and Ph. Avouris. Field-modulated carrier transport in carbon nanotube transistors. *Phys. Rev. Lett.*, 89(12) :126801, Aug 2002.
- [52] V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, and Ph. Avouris. Controlling doping and carrier injection in carbon nanotube transistors. *Appl. Phys. Lett.*, 80(15) :2773, 2002.
- [53] S. Heinze, J. Tersoff, R. Martel, V. Derycke, J. Appenzeller, and Ph. Avouris. Carbon nanotubes as schottky barrier transistors. *Phys. Rev. Lett.*, 89(10) :106801, Aug 2002.
- [54] Y. Noshu, Y. Ohno, S. Kishimoto, and T. Mizutani. Relation between conduction property and work function of contact metal in carbon nanotube field-effect transistors. *Nanotech.*, 17 :3412–3415, 2006.
- [55] A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, and C. Dekker. Logic circuits with carbon nanotube transistors. *Science*, 294 :1317, 2001.
- [56] S. J. Wind, J. Appenzeller, R. Martel, V. Derycke, and Ph. Avouris. Vertical scaling of carbon nanotube field-effect transistors using top gate electrodes. *Appl. Phys. Lett.*, 80 :3817–3819, 2002.
- [57] A. Javey, H. Kim, M. Brink, Q. Wang, A. Ural, J. Guo, P. McIntyre, P. McEuen, M. Lundstrom, and H. Dai. High-k dielectrics for advanced carbon-nanotube transistors and logic gates. *Nature mat.*, 1 :241, 2002.
- [58] A. Javey, J. Guo, D.B. Farmer, Q. Wang, D. Wang, R.G. Gordon, M. Lundstrom, and H. Dai. Carbon nanotube field-effect transistors with integrated ohmic contacts and high-k gate dielectrics. *Nano Lett.*, 4(3) :447–450, 2004.
- [59] D. Mann, A. Javey, J. Kong, Q. Wang, and H. Dai. Ballistic transport in metallic nanotubes with reliable Pd ohmic contacts. *Nano Lett.*, 3(11) :1541–1544, 2003.
- [60] Z. Chen, J. Appenzeller, J. Knoch and Y.-M. Lin, and Ph. Avouris. The role of metal-nanotube contact in the performance of carbon nanotube field-effect transistors. *Nano Lett.*, 5 :1497–1502, 2005.
- [61] J. Kong, C. Zhou, A. Morpurgo, H. T. Soh, C. F. Quate, C. Marcus, and H. Dai. Syntheses, integration, and electrical properties of individual single-walled carbon nanotubes. *Appl. Phys. A*, 69 :305–308, 1999.
- [62] W. Liang, M. Bockrath, D. Bozovic, J. H. Hafner, M. Tinkham, and H. Park. Fabry-Perot interference in a nanotube electron waveguide. *Nature*, 411 :665, 2001.
- [63] D. W. Austin, A. A. Puretzky, D. B. Geohegan, P. F. Britt, M. A. Guillorn, and M. L. Simpson. The electrodeposition of metal at metal/carbon nanotube junctions. *Chem. Phys. Lett.*, 361 :525–529, 2002.
- [64] W. Kim, A. Javey, O. Vermesh, Q. Wang, Y. Li, and H. Dai. Hysteresis caused by water molecules in carbon nanotube field-effect transistors. *Nano Lett.*, 3(2) :193–198, 2003.
- [65] W. Kim, A. Javey, R. Tu, J. Cao, Q. Wang, and H. Dai. Electrical contacts to carbon nanotubes down to 1 nm in diameter. *Appl. Phys. Lett.*, 87 :173101, 2005.
- [66] N. R. Franklin, Q. Wang, T. W. Tomblor, A. Javey, M. Shim, and H. Dai. Integration of suspended carbon nanotube arrays into electronic devices and electromechanical systems. *Appl. Phys. Lett.*, 81 :913–915, 2002.

- [67] J. Cao, Q. Wang, D. Wang, and H. Dai. Suspended carbon nanotube quantum wires with two gates. *Small*, 1 :138–141, 2005.
- [68] N. Srivastava, R. V. Joshi, and K. Banerjee. Carbone nanotube interconnects : implications for performance, power dissipation and thermal management. In *Electron Devices Meeting 2005. IEDM Technical Digest. IEEE International*, pages 249–252, 2005.
- [69] C. W. Tan and J. Miao. Modeling of carbon nanotube vertical interconnects as transmission lines. In *Emerging Technologies - Nanoelectronics, IEEE Conference on*, pages 75–78, 2006.
- [70] A. Naeemi and J. D. Meindl. Design and performance modeling for single-walled carbon nanotubes as local, semiglobal and global interconnects in gigascale integrated systems. *IEEE Trans. Elect. Dev.*, 54 :26–37, 2007.
- [71] S. Haruehanroengra and W. Wang. Analyzing conductance of mixed carbon-nanotube bundles for interconnect applications. *IEEE Elect. Dev. Lett.*, 28 :756–759, 2007.
- [72] Y. Zhou, S. Sreekala, P. M. Ajayan, and S. K. Nayak. Resistance of copper nanowires and comparison with carbon nanotube bundles for interconnect applications using first principles calculations. *J. Phys. : Condens. Matter*, 20 :095209, 2008.
- [73] A. Nieuwoudt and Y. Massoud. On the optimal design, performance, and reliability of future carbon nanotube-based interconnect solutions. *IEEE Trans. Elect. Dev.*, 55 :2097–2110, 2008.
- [74] J. C. Coiffic, M. Fayolle, S. Maitrejean, L. E. F. Torres, and H. Le Poche. Conduction regime in innovative carbon nanotube via interconnect architectures. *Appl. Phys. Lett.*, 91 :252107, 2007.
- [75] J. C. Coiffic. *Développement d'interconnexions en microélectronique à base de nanotubes de carbone*. PhD thesis, Université Montpellier II, 2008.
- [76] B. Q. Wei, R. Vajtai, and P. M. Ajayan. Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 79 :1172–1174, 2001.
- [77] S. Berber, Y.-K. Kwon, and D. Tománek. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 84 :4613, 2000.
- [78] J. Hone, M. Whitney, C. Piskoti, and A. Zettl. Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 59 :R2514, 1999.
- [79] T. Iwai, H. Shioya, D. Kondo, S. Hirose, A. Kawabata, S. Sato, M. Nihei, T. Kikkawa, K. Joshin, Y. Awano, and N. Yokoyama. Thermal and source bumps utilizing carbon nanotubes for flip-chip high power amplifiers. *Electron Devices Meeting, 2005. IEDM Technical Digest. IEEE International*, 2005.
- [80] M. Nihei, M. Horibe, A. Kawabata, and Y. Awano. Simultaneous formation of multiwall carbon nanotubes and their end-bonded ohmic contacts to Ti electrodes for future ULSI interconnects. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 43(4B) :1856–1859, 2004.
- [81] M. Horibe, M. Nihei, D. Kondo, A. Kawabata, and Y. Awano. Carbon nanotube growth technologies using tantalum barrier layer for future ULSI with Cu/low- κ interconnect processes. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44 :5309–5312, 2005.

- [82] M. Nihei, D. Kondo, A. Kawabata, S. Sato, H. Shioya, M. Sakaue, T. Iwai, M. Ohfuti, and Y. Awano. Low-resistance multi-walled carbon nanotube vias with parallel channel conduction of inner shells. In *IEEE International Interconnect Tech. Conf.*, pages 234–236, 2005.
- [83] Y. Awano, S. Sato, D. Kondo, M. Ohfuti, A. Kawabata, M. Nihei, and N. Yokoyama. Carbon nanotube via interconnect technologies : size-classified catalyst nanoparticles and low-resistance ohmic contact formation. *Phys. Stat. Sol.(a)*, 203(14) :3611–3616, 2006.
- [84] S. Sato, M. Nihei, A. Mimura, A. Kawabata, D. Kondo, H. Shioya, T. Iwai, M. Mishima, M. Ohfuti, and Y. Awano. Novel approach to fabricating carbon nanotube via interconnects using size-controlled catalyst nanoparticles. In *IEEE International Interconnect Tech. Conf.*, pages 230–232, 2006.
- [85] F. Kreupl, A. P. Graham, G. S. Duesberg, W. Steinhögl, M. Liebau, E. Unger, and W. Hoenlein. Carbon nanotubes in interconnect applications. *Microelectron. Eng.*, 64 :399–408, 2002.
- [86] A. P. Graham, G. S. Duesberg, R. Seidel, M. Liebau, E. Unger, F. Kreupl, and W. Hoenlein. Towards the integration of carbon nanotubes in microelectronics. *Diamond and Related Materials*, 13 :1296–1300, 2004.
- [87] Y.-M. Choi, S. Lee, H. S. Yoon, M.-S. Lee, H. Kim, I. Han, Y. Son, I.-S. Yeo, and U.-I. Chung and J.-T. Moon. Integration and electrical properties of carbon nanotube array for interconnect applications. *Nanotechnology, 2006. IEEE-NANO 2006. Sixth IEEE Conference on*, 1 :262–265.
- [88] S. Lee, S. Moon, H. S. Yoon, X. Wang, D. W. Kim, I.-S. Yeo, U.-I. Chung, J.-T. Moon, and J. Chung. Selective growth of carbon nanotube for via interconnects by oxidation and selective reduction of catalyst. *Appl. Phys. Lett.*, 93 :182106, 2008.
- [89] J. C. Coiffic, D. Mariolle, N. Chevalier, S. Olivier, D. Lafond, M. Fayolle, S. Maitrejean, and H. Le Poche. Integration of single carbon nanofibers in standard via interconnects. *Appl. Phys. Lett.*, 92 :223510, 2008.
- [90] J.C. Coiffic, H. Le Poche, D. Mariolle, N. Chevalier, S. Olivier, M. Fayolle, and S. Maitrejean. Toward the integration of a single carbon nanofibre as via interconnect. *Microelec. Eng.*, 85 :1971–1974, 2008.
- [91] J. C. Coiffic, M. Fayolle, P. Faucherand, M. Levis, H. Le Poche, J. Dijon, and S. Maitrejean. Innovative process flow to achieve carbon nanotube based interconnects. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 205 :1399–1401, 2008.
- [92] D. Yokoyama, T. Iwasaki, T. Yoshida, H. Kawarada, S. Sato, T. Hyakushima, M. Nihei, and Y. Awano. Low temperature grown carbon nanotube interconnects using inner shells by chemical mechanical polishing. *Appl. Phys. Lett.*, 91 :263101, 2007.
- [93] J. Li, Q. Ye, A. Cassell, H. T. Ng, R. Stevens, J. Han, and M. Meyyappan. Bottom-up approach for carbon nanotube interconnects. *Appl. Phys. Lett.*, 82(15) :2491, 2003.
- [94] Y. Ominami, Q. Ngo, A. J. Austin, H. Yoong, C. Y. Yang, A. M. Cassell, B. A. Cruden, J. Li, and M. Meyyappan. Structural characteristics of carbon nanofibers for on-chip interconnect applications. *Appl. Phys. Lett.*, 87 :233105, 2005.

- [95] Y. Ominami, Q. Ngo, M. Suzuki, A. J. Austin, C. Y. Yang, A. M. Cassell, and J. Li. Interface characteristics of vertically aligned carbon nanofibers for interconnect applications. *Appl. Phys. Lett.*, 89 :263114, 2006.
- [96] Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J. M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J. R. Reynolds, D. B. Tanner, A. F. Hebard, and A. G. Rinzler. Transparent, conductive carbon nanotube films. *Science*, 305 :1273–1276, 2004.
- [97] Z. Chen, J. Appenzeller, J. Knoch, Y.-M. Lin, and Ph. Avouris. The role of metal-nanotube contact in the performance of carbon nanotube field-effect transistors. *Nano Lett.*, 5(7) :1497–1502, 2005.
- [98] Y. Li, D. Mann, M. Rolandi, W. Kin, A. Ural, S. Hung, A. Javey, J. Cao, D. Wang, E. Yenilmez, Q. Wang, J. F. Gibbons, Y. Nishi, and H. Dai. Preferential growth of semiconducting single-walled carbon nanotubes by a plasma enhanced CVD method. *Nano Lett.*, 4(2) :317–321, 2004.
- [99] L. Ding, A. Tselev, J. Wang, D. Yuan, H. Chu, T. P. McNicholas, Y. Li, and J. Liu. Selective growth of well-aligned semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Nano Lett.*, (9) :800–805, 2009.
- [100] A. Bachtold, M. S. Fuhrer, S. Plyasunov, M. Forero, E. H. Anderson, A. Zettl, and P. L. McEuen. Scanned probe microscopy of electronic transport in carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 84(26) :6082–6085, Jun 2000.
- [101] F. Wakaya, Y. Ogi, M. Yoshida, S. Kimura, M. Takai, Y. Akasaka, and K. Gamo. Fabrication of carbon nanotube devices by electroplating with in situ observation. *Microelectron. Eng.*, 73–74 :559–563, 2004.
- [102] Y. Zhang, T. Ichihashi, E. Landree, F. Nihey, and S. Iijima. Heterostructures of single-walled carbon nanotubes and carbide nanorods. *Science*, 285 :1719, 1999.
- [103] A. A. Kane, K. Loutharback, B. R. Goldsmith, and P. G. Collins. High temperature resistance of small diameter, metallic single-walled carbon nanotube devices. *Appl. Phys. Lett.*, 92 :083506, 2008.
- [104] J.-O. Lee, C. Park, J.-J. Kim, J. Kim, J. W. Park, and K.-H. Yoo. Formation of low-resistance ohmic contacts between carbon nanotube and metal electrodes by a rapid thermal annealing method. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 33 :1953–1956, 2000.
- [105] L. Dong, S. Youkey, J. Bush, J. Jiao, V. M. Dubin, and R. V. Chebiam. Effects of local joule heating on the reduction of contact resistance between carbon nanotubes and metal electrodes. *J. Appl. Phys.*, 101 :024320, 2007.
- [106] Y. Woo, G. S. Duesberg, and S. Roth. Reduced contact resistance between an individual single-walled carbon nanotube and a metal electrode by a local point annealing. *Nanotech.*, 18 :095203, 2007.
- [107] J. J. Palacios, A. J. Perez-Jimenez, E. Louis, E. SanFabian, and J. A. Verges. First-principles phase-coherent transport in metallic nanotubes with realistic contacts. *Phys. Rev. Lett.*, 90(10) :106801, 2003.

- [108] A. N. Andriotis, M. Menon, and G. E. Froudakis. Various bonding configurations of transition-metal atoms on carbon nanotubes : their effect on contact resistance. *Appl. Phys. Lett.*, 76(26) :3890, 2000.
- [109] N. Mingo and J. Han. Conductance of metallic carbon nanotubes dipped into metal. *Phys. Rev. B*, 64 :201401, 2001.
- [110] Y. Nosho, Y. Ohno, S. Kishimoto, and T. Mizutani. Evidence of edge conduction at nanotube/metal contact in carbon nanotube devices. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46(19) :L474–L476, 2007.
- [111] Y. Zhang, N. W. Franklin, R. J. Chen, and H. Dai. Metal coating on suspended carbon nanotubes and its implication to metal-tube interaction. *Chem. Phys. Lett.*, 331 :35–41, 2000.
- [112] A. Gohier, C. P. Ewels, T. M. Minea, and M. A. Djouadi. Carbon nanotube growth mechanism switches from tip- to base-growth with decreasing catalyst particle size. *Carbon*, 46 :1331–1338, 2008.
- [113] M. S. Kabir, R. E. Morjan, O. A. Nerushev, P. Lundgren, S. Bengtsson, P. Enokson, and E. E. B. Campbell. Plasma-enhanced chemical vapour deposition growth of carbon nanotubes on different metal underlayers. *Nanotech.*, 16 :458–466, 2005.
- [114] T. Goislard de Monsabert, J. Dijon, and P. Gadelle. Density control of carbon nanotubes and filaments films by wet etching of catalyst particles and effects on field emission properties. *Carbon*, 43 :2441–2452, 2005.
- [115] H. Le Poche, J. Dijon, and T. Goislard de Monsabert. Radio-frequency plasma system to selectively grow vertical field-aligned carbon nanofibers from a solid carbon source. *Carbon*, 45 :2904–2916, 2007.
- [116] J.-L. Sauvajol, E. Anglaret, S. Rols, and O. Stephan. *Understanding Carbon Nanotubes, Lect. Notes Phys. 677*, chapter spectroscopies on carbon nanotubes, pages 277–334. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- [117] P. De Wolf, J. Snauwaert, T. Clarysse, W. Vandervorst, and L. Hellemans. Characterization of a point-contact on silicon using force microscopy-supported resistance measurements. *Applied Physics Letters*, 66 :1530–1532, 1995.
- [118] S. Kalinin and A. Gruverman. *Scanning Probe Microscopy*. Springer, 2007.
- [119] P. de Wolf. *Two dimensional carrier profiling of semiconductor structures with nanometer resolution*. PhD thesis, Katholieke Universiteit Leuven, 1998.
- [120] Y. Ominami, Q. Ngo, A. J. Austin, A. M. Cassell, B. A. Cruden, J. Li, M. Meyyappan, and C. Y. Yang. Nanostructural characterization of carbon nanofibers for on-chip interconnect applications with scanning transmission electron microscopy. *Proceedings of 2005 5th IEEE Conference on nanotechnology*.
- [121] Y. V. Sharvin. A possible method for studying Fermi surfaces. *Sov. Phys. JETP*, 21 :655, 1965.
- [122] O. Schneegans, F. Houzé, R. Meyer, and L. Boyer. Study of the local electrical properties of metal surfaces using an AFM with a conducting probe. *IEEE Trans. Comp., Packaging, Manufact. Technol. Part A*, 21 :76–81, 1998.

- [123] M. P. Seah and W. A. Dench. Quantitative electron spectroscopy of surfaces : A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surf. Interface Anal.*, 1 :2, 1979.
- [124] P. Prieto and R. E. Kirby. X-ray photoelectron spectroscopy study of the difference between reactively evaporated and direct sputter-deposited TiN films and their oxidation properties. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 13(6) :2819–2826, 1995.
- [125] F. Esaka, K. Furuya, H. Shimada, M. Imamura, N. Matsubayashi, H. Sato, A. Nishijima, A. Kawana, H. Ichimura, and T. Kikuchi. Comparison of surface oxidation of titanium nitride and chromium nitride films studied by x-ray absorption and photoelectron spectroscopy. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 15(5) :2521–2528, 1997.
- [126] N. C. Saha and H. G. Tompkins. Titanium nitride oxidation chemistry : an x-ray photoelectron spectroscopy study. *J. Appl. Phys.*, 72(7) :3072–3079, 1992.
- [127] L. Kogut and K. Komvopoulos. Electrical contact resistance theory for conductive rough surfaces separated by a thin insulating film. *J. Appl. Phys.*, 95(2) :576–585, 2004.
- [128] A. Mikrajuddin, F. G. Shi, H. K. Kim, and K. Okuyama. Size-dependent electrical constriction resistance for contacts of arbitrary size : from Sharvin to Holm limits. *Mat. Sci. Semicond. Proc.*, 2 :321–327, 1999.
- [129] L. Kogut and K. Komvopoulos. Electrical contact resistance theory for conductive rough surfaces. *J. Appl. Phys.*, 94(5) :3153–3162, 2003.
- [130] G. Wexler. The size effect and the non-local boltzmann transport equation in orifice and disk geometry. *Proc. Phys. Soc.*, 89 :927–941, 1966.
- [131] P. R. Wallace. The band theory of graphite. *Phys. Rev.*, 71 :622, 1947.
- [132] J. G. Simmons. Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film. *J. Appl. Phys.*, 34(6) :1793–1803, 1963.
- [133] L. Fourdrinier, H. Le Poche, N. Chevalier, D. Mariolle, and E. Rouvière. Electrical properties measurements on individual carbon nanofibers by scanning spreading resistance microscopy. *J. Appl. Phys.*, 104 :114305, 2008.
- [134] W. Wu, S. Krishnan, T. Yamada, X. Sun, P. Wilhite, R. Wu, K. Li, and C. Y. Yang. Contact resistance in carbon nanostructure via interconnects. *Appl. Phys. Lett.*, 94 :163113, 2009.
- [135] E. Pop. The role of electrical and thermal contact resistance for joule breakdown of single-wall carbon nanotubes. *Nanotech.*, 19 :295202, 2008.
- [136] W. S. Su, T. C. Leung, B. Li, and C. T. Chan. Work function of small radius carbon nanotubes and their bundles. *Appl. Phys. Lett.*, 90 :163103, 2007.
- [137] P. Liu, Q. Sun, F. Zhu, K. Liu, K. Jiang, L. Liu, Q. Li, and S. Fan. Measuring the work function of carbon nanotubes with thermoionic method. *Nano Lett.*, 8 :647–651, 2008.
- [138] R. Pretorius, J. M. Harris, and M.-A. Nicolet. Reaction of thin metal films with SiO₂ substrates. *Solid State Elect.*, 21 :667–675, 1978.
- [139] Z.-L. Peng and S. Liang. Electrical and magnetic properties of fesi₂ nanowires. *Chin. Phys. Lett.*, 25 :4113–4116, 2008.
- [140] Q. Wan, T. H. Wang, and C. L. Lin. Synthesis and optical properties of semiconducting beta-FeSi₂ nanocrystals. *Applied Physics Letters*, 82 :3224–3226, 2003.

- [141] T. Saito, T. Yamada, D. Fabris, H. Kitsuki, P. Wilhite, M. Suzuki, and C. Y. Yang. Improved contact for thermal and electrical transport in carbon nanofiber interconnects. *Appl. Phys. Lett.*, 93 :102108, 2008.
- [142] L. Marty, V. Bouchiat, C. Naud, M. Chaumont, T. Fournier, and A. M. Bonnot. Schottky barriers and coulomb blockade in self-assembled carbon nanotube FETs. *Nano Lett.*, 3 :1115–1118, 2003.
- [143] N. Inami, M. A. Mohamed, E. Shikoh, and A. Fujiwara. Device characteristics of carbon nanotube transistor fabricated by direct growth method. *Appl. Phys. Lett.*, 92 :243115, 2008.
- [144] C. Lan, D. N. Zakharov, and R. G. Reifenberger. Determining the optimal contact length for a metal/multiwalled carbon nanotube interconnect. *Appl. Phys. Lett.*, 92 :213112, 2008.
- [145] S. Agrawal, M. J. Frederick, F. Lupo, P. Victor, O. Nalamasu, and G. Ramanath. Direct growth and electrical-transport properties of carbon nanotube architectures on indium tin oxide films on silicon-based substrates. *Adv. Func. Mat.*, 15 :1922–1926, 2005.

Résumé

Les nanofibres et nanotubes de carbone constituent des matériaux très prometteurs pour les applications microélectronique, stockage ou encore récupération d'énergie, en termes de caractéristiques électriques. Néanmoins leur intégration industrielle à court terme n'est toujours pas d'actualité, à cause de divers verrous technologiques et en particulier celui de la résistance de contact. Ces travaux de thèse se sont intéressés à la problématique du contact électrique entre électrode et nanotubes, lorsque ceux-ci sont intégrés dans des dispositifs par CVD et que le contact se forme durant la croissance. La réalisation et la caractérisation de dispositifs à nanofibres dans un premier temps a permis de mettre en évidence l'importance de la rugosité et de l'oxydation de surface de l'électrode en termes de qualité de contact. Par la suite la fabrication et les caractérisations électrique et physique de dispositifs à nanotubes essentiellement mono-paroi nous ont permis de constater que des barrières de potentiel sont également présentes aux interfaces, liées à la présence d'oxydes natifs ou issus de réactions thermodynamiquement favorables. La modélisation des caractéristiques I-V suggère également l'importance de la cristallinité des électrodes sur les paramètres des barrières. Enfin, nous avons positionné nos résultats par rapport à l'état de l'art, et discuté sur la base de nos travaux et de certains issus de la littérature des différents points-clés permettant de réduire les résistances de contact.

Mots-clés : nanotubes, nanofibres, CNT, carbone, résistance, contact, croissance, CVD, catalyseur, AFM, caractérisation électrique, transistor, interconnexion, microélectronique.

Abstract

Carbon nanofibers and nanotubes are very promising materials for microelectronic, energy storage or harvesting applications, regarding their electrical characteristics. Nevertheless their industrial integration in the short term is not about to happen, because of several technologic issues and more particularly the one concerning contact resistance. This work deals with this problem of contact resistance between an electrode and a carbon nanotube, while integrated and self-connected during the growth by CVD. Firstly the manufacturing and characterization of nanofibers devices allow to emphasis the importance of roughness and surface oxidation of the electrode for the contact quality. Fabrication, electrical and physical characterization of single wall carbon nanotubes devices then permit us to evidence the presence of potential barriers at the interfaces, due to the presence of native or thermodynamically created oxides. Modelling of I-V curves also suggests the importance of the crystallinity of the electrodes on the barrier parameters. Finally, we compared our results to those from literature, and discussed the different key points allowing to decrease contact resistances.

Keywords : nanotubes, nanofibers, CNT, carbon, resistance, contact, growth, CVD, catalyst, AFM, e-measurement, transistor, interconnect, microelectronics.